Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND, 4. HEFT

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 10. NOVEMBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 184 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

THOMANN, H., Ein neues photometrisches Auswertungsverfahren bei komplexometrischen Titrationen kleiner Metallmengen. Mit 4 Textabbildungen 241

PANDE, C. S., and T. S. SRIVASTAVA, Complexometric Titration of Copper(II) using Nitrosochromotropic Acid as a New Metal Indicator 248

PIRTEA, TH. I., Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Mangan und Cadmium 252

KUNDU, P. CH., Complexometric Titration of Iron(III) by EDTA using β-Diketones (Acetyl-Acetone and Aceto-Acetic Ester) as Metal Indicators 255

FISCHER, W., und W. EBING, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Insecticidgemischen, speziell Lindan, Endrin, Dieldrin und p,p'-DDT. Mit 4 Textabbildungen 259

MÁZOR, L., und K. M. PÁPAY, Die maßanalytische Bestimmung des Antibiotikums Nystatin in nichtwäßrigen Lösungen. Mit 3 Textabbildungen 272

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Staatlichen Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie Regensburg
bei der Technischen Hochschule München

Ein neues photometrisches Auswertungsverfahren bei komplexometrischen Titrationen kleiner Metallmengen

Von
HELMUT THOMANN*

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. Juni 1961)

Die Methoden der komplexometrischen Metalltitration sind heute, wenig mehr als ein Jahrzehnt nach ihrer Entwicklung durch SCHWARZENBACH[4] ein unentbehrliches Hilfsmittel fast aller anorganisch-analytischen Laboratorien geworden. Um subjektive Fehler bei der Beobachtung des Indicatorumschlags zu vermeiden und die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens zu verbessern, ist schon vielfach versucht worden, den Titrationsendpunkt photometrisch festzulegen.

Die dazu notwendige Apparatur besteht lediglich aus einer gut stabilisierten Lichtquelle, einem Monochromator (es genügt ein Interferenzfilter) und einem empfindlichen lichtelektrischen Meßgerät (Photozelle, SEV). Das Titrationsgefäß mit Bürette und Magnetrührer kann vor oder hinter dem Monochromator in den Strahlengang eingeführt werden. Die photometrische Messung kann auch mit einem Spektralphotometer vorgenommen werden, wenn sich das Titrationsgefäß in geeigneter Weise in den Strahlengang einführen läßt. Beim Gerät vom Typ PMQ II der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, kann der Abstand zwischen Leuchte und Monochromator leicht vergrößert und in diesen Zwischenraum das Reaktionsgefäß (normales Becherglas) eingefügt werden. Die Wellenlänge des Lichtes wird stets so gewählt, daß die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten des Indicators und seines Metallkomplexes möglichst groß ist. Die Extinktion des freien Indicators soll größer sein als die des Komplexes, nicht umgekehrt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Bestimmung kleiner Erdalkalimengen in Silicaten[3] hat es sich jedoch gezeigt, daß bei der photometrischen Auswertung der Titration geringer Metallkonzentrationen nach dem bisher üblichen Verfahren keine brauchbaren Resultate erzielt werden. Bei diesem Verfahren wird der Photostrom gemessen und in Abhängigkeit vom Volumen der zugesetzten Maßflüssigkeit als Kurve gezeichnet. Diese Kurve zeigt einen mehr oder weniger linear abfallenden Ast vor dem Äquivalenzpunkt und einen ebenfalls linearen, nahezu horizontalen Ast hinter dem Äquivalenzpunkt. Der dazwischen

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation.

liegende Knick ist stets mehr oder weniger abgerundet. Durch Verlängerung der beiden linearen Kurvenäste bis zum Schnittpunkt erhält man einen Meßwert, der bei Titrationen mit 0,1 n Maßlösung mit ausreichender Genauigkeit mit dem Äquivalenzpunkt übereinstimmt.

Bei der Bestimmung kleiner Metallmengen mit stark verdünnten Normallösungen werden jedoch immer zu hohe Werte gefunden. Dieser Effekt wird auch bei Verwendung reinster Chemikalien und sorgfältigstem Arbeiten beobachtet; er kann also nicht einfach durch die Annahme erklärt werden, daß eingeschleppte Metallspuren einen Blindwert verursachen. Darauf hat schon CHALMERS[1] hingewiesen. Eine direkte Blindwertstitration ist nicht möglich, weil die dabei erhaltene Kurve am Anfang keinen geraden Ast zeigt und nicht ausgewertet werden kann.

Die Ursache für die Fehlresultate ist nicht im Chemismus des Analysenverfahrens zu suchen, etwa im Sinne der Annahme, die Bildung der Komplexe mit dem Chelatbildner oder die Zerlegung der Indicatorkomplexe verlaufe unvollständig. Auch in der zur Analyse benutzten Apparatur sind die Fehler nicht begründet. Vielmehr liegt hier eine falsche Interpretation der Meßergebnisse vor.

Der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und dem Ablauf der chemischen Reaktionen in der Lösung ist theoretisch recht unübersichtlich. Man kann aber die $\Phi_e\,(V)$-Kurve als eine verzerrte Abbildung der $E(V)$-Kurve auffassen auf Grund der Definitionsgleichungen

$$\frac{\Phi_e}{\Phi_i} = \delta \tag{1}$$

und

$$E = \log \frac{1}{\delta}\,. \tag{2}$$

Φ_e = ausdringender Lichtstrom; Φ_i = eindringender Lichtstrom; δ = Durchlaßgrad; E = Extinktion.

Eine sehr ausführliche, aber auch etwas unübersichtliche Diskussion der $E(V)$-Funktion stammt von FORTUIN, KARSTEN u. KIES[2]. Eine anschaulichere analytisch-geometrische Betrachtungsweise soll nun an dieser Stelle entwickelt werden. Daraus wird ein neues Verfahren zur Auswertung der Kurven abgeleitet, das sich besonders für den Fall kleinster Metallmengen eignet.

Zuvor jedoch noch ein Wort zur Auswertbarkeit des Schnittpunkts der beiden linearen Äste der $\Phi_e\,(V)$-Kurve. Man kann zu guten Resultaten gelangen, wenn man neben der Analysenlösung eine Standardprobe titriert. Der Metallgehalt der Standardprobe soll dem der Analysenlösung möglichst nahe kommen. Für manche Zwecke, z.B. zur Erdalkalibestimmung, sind geeignete Standardlösungen im Handel erhältlich (Normallösungen oder Titrisolampullen). Zur Auswertung der Titra-

tion werden die Photostromkurven gezeichnet, die Schnittpunkte ermittelt und die Differenz der verbrauchten Volumina an Normallösung errechnet. Diese Differenz wird in das Metalläquivalent umgerechnet und zu dem bekannten Metallgehalt der Standardlösung zugezählt bzw. von diesem abgezogen. Dieses Verfahren ist exakt, sofern in der Analysenlösung und in der Standardlösung genügend Metall vorhanden ist, um den linearen Abfall der Titrationskurve vor dem Knick deutlich werden zu lassen (d.h. mindestens etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Mol).

Die Diskussion der $E(V)$-Funktion geht von der Feststellung aus, daß die Gesamtmenge der während der Titration zugesetzten Äthylendiamintetraessigsäure in der Lösung zum Teil als Metallkomplex, zum Teil in metallfreier Form vorliegt:

$$[MY] + [Y] = K \cdot V. \tag{3}$$

$[MY]$ = Konzentration des Metallkomplexes; $[Y]$ = Konzentration der metallfreien Äthylendiamintetraessigsäure; V = Volumen der zugesetzten Maßlösung; K = Konstante.

Die Komplexbildung folgt dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]} = K_{MY}. \tag{4}$$

$[M]$ = Metallionenkonzentration; K_{MY} = Komplexbildungskonstante.

Es wird angenommen, daß das Volumen der Analysenlösung während der Titration konstant bleibt. Die folgenden Betrachtungen gelten deshalb nur, wenn dieses Volumen ausreichend groß ist (mindestens 100 ml).

Die Summe der Konzentrationen der freien und der komplex gebundenen Metallionen ist während der Titration konstant:

$$[M] + [MY] = A. \tag{5}$$

A = Ausgangskonzentration der Metallionen (= gesuchter Wert)

Aus den Gln. (3) und (5) wird $[MY]$ eliminiert:

$$[Y] = [M] + K \cdot V - A. \tag{6}$$

Aus (4) und (5) folgt

$$\frac{A - [M]}{[M] \cdot [Y]} = K_{MY}. \tag{7}$$

Aus den Gln. (6) und (7) wird $[Y]$ eliminiert:

$$\frac{A - [M]}{[M] \cdot ([M] + K \cdot V - A)} = K_{MY}. \tag{8}$$

Die Gl. (8) wird nach $[M]$ aufgelöst:

$$[M] = \frac{1}{2}\left(A - K \cdot V - \frac{1}{K_{MY}}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(A - K \cdot V - \frac{1}{K_{MY}}\right)^2 + \frac{4A}{K_{MY}}}. \tag{8a}$$

Diese Gleichung stellt $[M]$ als Funktion von V dar. Sie kann als Summe zweier Teilfunktionen aufgefaßt werden:

$$[M]^{*} = \frac{1}{2}\left(A - K \cdot V - \frac{1}{K_{MF}}\right) \tag{9}$$

und

$$[M]^{**} = \frac{1}{2}\sqrt{\left(A - K \cdot V - \frac{1}{K_{MF}}\right)^2 + \frac{4A}{K_{MF}}}\,. \tag{10}$$

Gl. (9) stellt eine Gerade dar, Gl. (10) eine Hyperbel, die sich dieser Geraden asymptotisch nähert. Durch Summierung ergibt sich für Gl. (8) bei Berücksichtigung des allein sinnvollen positiven Vorzeichens in Gl. (10) eine Kurve, die von A ausgehend zunächst nahezu linear abfällt und dann asymptotisch gegen Null verläuft (Abb. 1). Die Gleichung der Geraden, der sich (8) bei kleinem V nähert, lautet

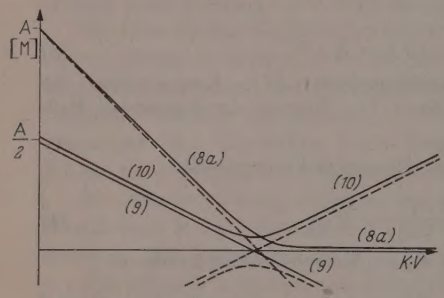

Abb. 1. Graphische Darstellung der Gln. *(8a)*, *(9)*, *(10)*, *(11)*

$$[M]^{***} = A - K \cdot V. \tag{11}$$

Nun ist noch die Beziehung zwischen der Konzentration der freien Metallionen und der des Indicatorfarbstoffs zu ermitteln. Dazu benötigen wir die Massenwirkungsgleichung für die Indicatorkomplexbildung:

$$\frac{[MF]}{[M] \cdot [F]} = K_{MF}\,. \tag{12}$$

$[MF]$ = Konzentration des Indicatorkomplexes; $[F]$ = Konzentration des freien Indicators; K_{MF} = Indicatorkonstante.

Die Summe der Konzentrationen des freien Farbstoffs und seines Metallkomplexes ist während der Titration konstant:

$$[MF] + [F] = K'. \tag{13}$$

Daraus wird $[MF]$ eliminiert:

$$[F] = \frac{K'}{K_{MF} \cdot [M] + 1} \tag{14}$$

oder

$$\frac{1}{[F]} = \frac{K_{MF} \cdot [M] + 1}{K'}\,. \tag{14a}$$

Durch Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes ergibt sich schließlich

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{\varepsilon \cdot d \cdot [F]} = \frac{K_{MF} \cdot [M] + 1}{\varepsilon \cdot d \cdot K'} . \qquad (15)$$

E = Extinktion; ε = molarer Extinktionskoeffizient; d = Schichtdicke der Lösung.

Durch Einsetzen von (8) in (15) erhält man die gesuchte Beziehung zwischen E und V. Diese ist in Abb. 2 als Kurve dargestellt, wobei auf der Ordinate $1/E$ aufgetragen ist. Für kleine V, solange die Funktion (8) (Abb. 1) annähernd linear verläuft, fällt (15) annähernd zusammen mit der Geraden

$$\frac{1}{E} = \frac{K_{MF} \cdot (A - K \cdot V) + 1}{\varepsilon \cdot d \cdot K'} . \qquad (16)$$

Diese Gleichung wird erhalten durch Einsetzen von (11) in (15).

Hinter dem Äquivalenzpunkt nähert sich die Funktion (15) asymptotisch einer horizontalen Geraden. Die Gleichung dieser Geraden läßt sich aus (15) ableiten, wenn man berücksichtigt, daß $[M]$ asymptotisch gegen Null geht; es ergibt sich

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{\varepsilon \cdot d \cdot K'} . \qquad (17)$$

Für (15) folgt zwangsläufig das in Abb. 2 dargestellte Kurvenbild.

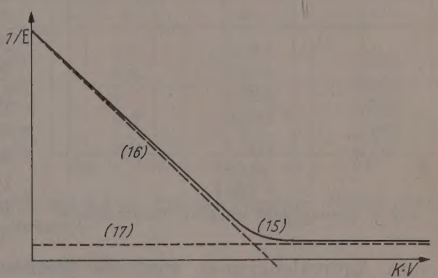

Abb. 2. Graphische Darstellung der Gln. *(15), (16), (17)*

Abb. 3 ist die reziproke Darstellung von Abb. 2. (16) erscheint hier als Hyperbel, (17) als horizontale Gerade. Zusammen ergeben beide das Kurvenbild, das von Fortuin, Karsten u. Kies[2] als Titrationskurve für den Grenzfall unendlicher Komplexbildungskonstanten abgeleitet worden ist (Abb. 2). Der tatsächliche Kurvenverlauf von (15) muß an Stelle des Knickpunktes, der mit dem Äquivalenzpunkt identisch ist, abgerundet sein (Abb. 3). Die experimentell ermittelten Kurven geben dieses Bild sehr gut wieder (Abb. 4).

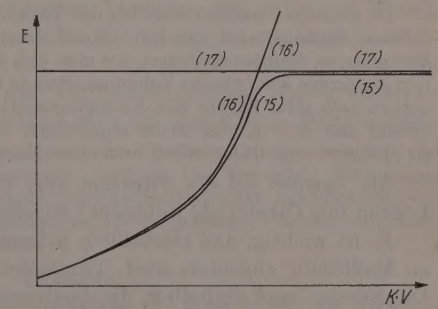

Abb. 3. Reziproke Darstellung von Abb. 2

Zur Auswertung könnte nun der Äquivalenzpunkt aus dem Kurvenverlauf extrapoliert werden, d.h., die Näherungskurven sollten bis zum Schnittpunkt verlängert werden. Dieses Verfahren ist jedoch recht unbefriedigend. Die Titrationskurven zeigen aber einen charakteristischen Punkt, nämlich den Wendepunkt, der zur Auswertung benutzt werden kann, weil er sehr nahe am Äquivalenzpunkt liegt und zwar in dem Bereich, wo die Bedingung

$$\left| A - K \cdot V - \frac{1}{K_{MY}} \right| \geqslant 2 \sqrt{\frac{A}{K_{MY}}} \tag{18}$$

nicht erfüllt ist; denn wenn diese Bedingung erfüllt ist, fällt die Titrationskurve mit den beiden Näherungskurven zusammen [vgl. Gl. (10)]. Das durch diese Bedingung festgelegte Intervall, in dem der Wendepunkt liegen muß, ist sehr klein, wenn K_{MY} groß ist — eine Grundbedingung für jede komplexometrische Titration — und wenn A einen ausreichend großen Wert hat; bei den vom Verfasser untersuchten Verfahren zur Erdalkalibestimmung[3] wurde als Mindestmenge etwa 10^{-7} Mol Metall gefunden. Wegen der möglichen kleinen Abweichung des Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt wird die Methode durch Titration geeigneter Standardlösungen mit bekanntem Metallgehalt geeicht.

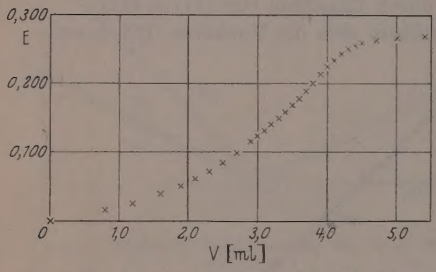

Abb. 4. Experimentell ermittelte Titrationskurve

Im einzelnen verfährt man bei der Titration am besten nach dem folgenden *Schema*. Anfangs wird ziemlich schnell durch Zugabe verhältnismäßig großer Volumina an Maßlösung titriert, bis man sich dem Äquivalenzpunkt nähert. Von nun an werden stets gleiche Volumina, etwa je 0,05 ml Maßlösung, zugesetzt. Man notiert nach jeder Zugabe den Extinktionswert und bildet die Differenz zwischen diesem und dem jeweils zuvor abgelesenen Wert. Wenn der Wendepunkt der $E(V)$-Kurve erreicht ist, erhält man einen Maximalwert dieser Differenz.

Als Beispiel sei die Titration von 70 μg Ca mit 0,0005 n ÄDTA-Lösung mit Calcein als Indicator[3] angeführt (Tab. 1).

Es ist wichtig, daß tatsächlich jedesmal genau das gleiche Volumen an Maßlösung zugegben wird. Tropfenfehler können dabei sehr stören. Die Bürette muß deshalb in die Analysenlösung eintauchen. Dabei muß vermieden werden, daß bei geschlossenem Hahn Maßlösung aus der Bürettenspitze durch Konvektion in die Analysenlösung gelangt; die Spitze der Bürette wird deshalb zu einer feinen Capillare ausgezogen. Sie soll so beschaffen sein, daß bei halb gefüllter Bürette etwa $^1/_2$ ml je Minute ausfließt.

Tabelle 1

V	E	ΔE	V	E	ΔE	V	E	ΔE
0,0	0,000		3,0	0,123		4,0	0,224	
0,8	0,016		3,1	0,131	0,008	4,1	0,234	0,010
1,2	0,025		3,2	0,140	0,009	4,2	0,243	0,009
1,6	0,039		3,3	0,149	0,009	4,3	0,250	0,007
1,9	0,051		3,4	0,158	0,009	4,4	0,255	0,005
2,1	0,061		3,5	0,168	0,010	4,5	0,259	0,004
2,3	0,071		3,6	0,178	0,010	4,7	0,263	
2,5	0,084		3,7	0,188	0,010	5,0	0,266	
2,7	0,099		3,8	0,200	0,012	5,4	0,268	
2,9	0,115	0,008	3,9	0,213	0,013			
3,0	0,123		4,0	0,224	0,011			

V = Volumen der zugesetzten Maßlösung (in ml); E = Extinktion.

Der Wendepunkt liegt also zwischen 3,8 und 3,9 ml. Davon wird der Blindwert abgezogen, der aus Tab. 2 ermittelt wird.

Tabelle 2

V	E	E	V	E	E
0,0	0,000		0,5	0,048	
0,1	0,007	0,007	0,6	0,056	0,008
0,2	0,016	0,009	0,7	0,062	0,006
0,3	0,026	0,010	0,8	0,064	0,002
0,4	0,038	0,012	0,9	0,065	0,001
0,5	0,048	0,010	1,0	0,065	0,000

Der Blindwert liegt zwischen 0,3 und 0,4 ml. Für die Titration wurden demnach 3,8—0,3 = 3,5 ml Lösung verbraucht.

Zusammenfassung

Zur photometrischen Auswertung komplexometrischer Titrationen von Metallspuren in sehr verdünnten Lösungen mit Hilfe von Metallindicatoren wird aus mathematischen Überlegungen ein Verfahren abgeleitet, das auf der Messung von Extinktionsänderungen während der Titration beruht. Im Vergleich zu herkömmlichen photometrischen Methoden wird die Empfindlichkeit etwa um den Faktor 30 verbessert.

Herrn Prof. Dr. F. Hegemann möchte der Verfasser für die Anregung und Förderung der vorliegenden Arbeit sehr danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V., München, sei für die gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Literatur

[1] Chalmers, R. A.: Analyst **79**, 519 (1954); vgl. diese Z. **145**, 201 (1955). — [2] Fortuin, J. M. H., P. Karsten u. H. L. Kies: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 356 (1954); vgl. diese Z. **145**, 271 (1955). — [3] Hegemann, F., u. H. Thomann: Ber. dtsch. keram. Ges. **38**, 345 (1961). — [4] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, F. Enke, Stuttgart, 4. Aufl. 1960.

Dipl.-Chem. Helmut Thomann, München 9, Schlierseestr. 36

Inorganic Chemical Laboratories, University of Lucknow, Lucknow (India)

Complexometric Titration of Copper(II) using Nitrosochromotropic Acid as a New Metal Indicator

By
C. S. PANDE and T. S. SRIVASTAVA

(Received June 19, 1961)

Various metal indicators such as Murexide[7], Chrome Azurol S[3], PAN[1], Pyrocatechol Violet[5,6], etc., have been used for the direct complexometric titration of copper. The use of nitrosochromotropic acid as a new metal indicator for the direct titration of Cu^{2+}, is the subject matter of this communication. The indicator forms a violet coloured complex with copper, having a ratio of Cu^{2+} to nitrosochromotropic acid as 1:2[4], in ammonium chloride-ammonium hydroxide buffer solution. This solution on titrating with EDTA discharges violet colour at the end point (ratio of Cu^{2+} to EDTA as 1:1). The colour change is sharp and rapid. The microgramme quantities of copper are easily and accurately estimated. In this method a large number of foreign cations, e. g., Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} and alkaline earths interfere and, therefore, these cations should be separated before titrating copper.

Experimental

Reagents and Procedure

Copper Sulphate Solution. A stock solution of Cu^{2+} was prepared by dissolving a requisite amount of copper sulphate, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (B.D.H./A.R.) in distilled water. The copper content was determined by precipitating with 8-hydroxyquinoline[2].

Indicator Solution[8]. 0.36 g of the sodium salt of chromotropic acid was treated with 0.5 ml of 2 N sodium nitrite solution, and with a slight excess of dilute acetic acid. The mixed solution was diluted to 100 ml. This indicator solution gives a satisfactory end point and it can be kept for at least three months, without losing its sensitivity.

EDTA Solution. A stock solution of EDTA (0.01 M) was prepared by dissolving 3.7225 g of disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid dihydrate (B.D.H/A.R.) in a litre of distilled water.

Buffer Solution. Stock solutions containing 1 M ammonium chloride (B.D.H./A.R.) and 1 M ammonium hydroxide (sp. gr. 0.89) were prepared by dissolving appropriate quantities in distilled water.

Other chemicals used were of A. R. quality.

Procedure. To aliquot quantities of copper sulphate solution, molar solutions of ammonium chloride and ammonium hydroxide were added and the solutions were diluted with distilled water to total volume of about 50 ml (for 0.795 mg of Cu, total volume was kept about 25 ml), so that the p_H of the final solution became 7.55 or

7.73. One or two drops (1 drop contains about 0.05 ml) of indicator solution were added and the solutions were titrated with 0.01 M EDTA until violet colour discharged.

The results of estimation of varying quantities of copper are given in Table 1.

Table 1

Amounts of Cu taken (mg)	p_H	Drops of indicator added	EDTA (0.01 M) used	
			theoretical ml	actual ml
6.35	7.55	2	9.99	10.00
6.35	7.73	2	9.99	10.00
4.77	7.55	2	7.51	7.50
4.77	7.73	2	7.51	7.50
3.18	7.55	1	5.00	5.00
3.18	7.73	1	5.00	5.00
1.59	7.55	1	2.50	2.50
1.59	7.73	1	2.50	2.50
0.795	7.55	1	1.25	1.25
0.795	7.73	1	1.25	1.25

Effects of p_H, Indicator Concentration and Temperature

Effect of p_H. The effect of concentration of hydrogen ion was thoroughly studied. It was found that a sharp colour change was observed at the end point in the p_H range 7.25 to 7.86. The p_H above 7.86 gave a sharp end point, whereas p_H lower 7.25 gave erroneous results. The results of estimation of Cu^{2+} at different p_H values are given in Table 2.

Table 2

Amounts of Cu taken (mg)	p_H	Drops of indicator added	EDTA (0.01 M) used	
			theoretical ml	actual ml
6.35	7.25	2	9.99	10.00
3.18	7.25	1	5.50	5.00
6.35	7.55	2	9.99	10.00
3.18	7.55	1	5.50	5.00
6.35	7.73	2	9.99	10.00
3.18	7.73	1	5.50	5.00
6.35	7.86	2	9.99	10.00
3.18	7.86	1	5.50	5.00
6.35	8.05	2	9.99	10.00
3.18	8.05	1	5.50	5.00—5.05
6.35	8.29	2	9.99	10.00
3.18	8.29	1	5.50	5.00—5.05

Effect of Concentration of Indicator. The colour change at the end point was studied by adding 1 or 2 drops of indicator to the solutions containing higher concentrations of copper. It was found that a colour

change was from violet to colourless by adding 1 drop of indicator and from violet to orange by 2 drops. The colour change from violet to orange was preferred. At lower concentrations, a colour change was from violet to orange by adding only one drop of indicator. Some results are given in Table 3.

Table 3

Amounts of Cu taken (mg)	pH	Drops of indicator added	Colour change at the end point	EDTA (0.01 M) used ml
6.35	7.55	1	Violet to colourless	10.00
6.35	7.55	2	Violet to orange	10.00
6.35	7.73	1	Violet to colourless	10.00
6.35	7.73	2	Violet to orange	10.00
4.77	7.55	1	Violet to colourless	7.50
4.77	7.73	2	Violet to orange	7.50
4.77	7.55	1	Violet to colourless	7.50
4.77	7.73	2	Violet to orange	7.50
3.18	7.55	1	Violet to orange	5.00
3.18	7.73	1	Violet to orange	5.00
1.59	7.55	1	Violet to orange	2.50
1.59	7.73	1	Violet to orange	2.50

Effect of Temperature. The temperature variation on the titration of Cu^{2+} solution with EDTA was studied by varying the temperature of the titrating solutions from 20° to 60°C. It was found that Cu^{2+}-nitroso-chromotropic acid complex dissociates slowly above 40°C and gave low results. The temperature variation on the estimation of Cu^{2+} is given in Table 4.

Table 4

Amounts of Cu taken mg	pH	Drops of indicator added	Temperature of the titrating solution °C	EDTA (0.01 M) used ml
6.35	7.55; 7.73	2	20	10.00; 10.00
6.35	7.55; 7.73	2	30	10.00; 10.00
6.35	7.55; 7.73	2	40	10.00; 10.00
6.35	7.55; 7.73	2	50	9.95; 9.95
6.35	7.55; 7.73	2	60	9.90; 9.90
3.18	7.55; 7.73	1	30	5.00; 5.00
3.18	7.55; 7.73	1	40	5.00; 5.00
3.18	7.55; 7.73	1	50	4.95; 4.95
3.18	7.55; 7.73	1	60	4.90; 4.90

Summary

Nitrosochromotropic acid gives a violet coloured soluble complex with Cu^{II} in ammonium chloride-ammonium hydroxide buffer solution, which is less stable than Cu^{II}-EDTA complex. When microquantities of Cu^{II} solution containing 1 or 2 drops of nitrosochromotropic acid in the

p_H range 7.25 to 8.00, are titrated with EDTA, a sharp colour change from violet to orange occurs at the end point. The method of titration can be carried out from 20° to 40°C, but the copper complex dissociates at higher temperature and gives low results. The separation of Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} and alkaline earths, is necessary as they interfere in the titrations with EDTA.

Zusammenfassung

Nitrosochromotropsäure bildet mit Kupfer(II) in Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung einen violett gefärbten löslichen Komplex, der weniger stabil ist als der Kupfer(II)-ÄDTA-Komplex. Mikromengen Kupfer(II) können im p_H-Bereich von 7,25–8,00 unter Zusatz von 1—2 Tropfen Nitrosochromotropsäurelösung als Indicator mit ÄDTA-Lösung titriert werden, wobei am Endpunkt ein scharfer Umschlag von Violett nach Orange erfolgt. Die Temperatur der Lösung soll 20—40°C betragen; bei höherer Temperatur erhält man zu niedrige Werte, da der Kupferkomplex dann dissoziiert. Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} und Erdalkalien müssen vor der Titration abgetrennt werden.

Acknowledgement. Authors' grateful thanks are due to Prof. A. B. Sen, Head of the Department of Chemistry for encouragement, and providing all laboratory facilities.

References

[1] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 138 (1956). — [2] Flagg, J. F.: Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Analysis, p. 172, Intersci. Publ., Inc., New York 1948. — [3] Malát, M., V. Suk and A. Jeníčková: Chem. Listy **48**, 663 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1156 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 201 (1955). — [4] Srivastava, T. S.: unpublished observation. — [5] Suk, V., and M. Malát: Chemist-Analyst **45**, 30 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 137 (1957). — [6] Suk, V., M. Malát and A. Jeníčková: Chem. Listy **48**, 1511 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 158 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 70 (1955). — [7] Thies, M.: Z. analyt. Chem. **144**, 275 (1955). — [8] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. 3, p. 292, D. Van Nostrand Co., Inc., New York 1947.

Dr. C. S. Pande,
Chemistry Department, University College, Gower street, London, W. C. 1

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Mangan und Cadmium

Von
TH. I. PIRTEA

(Eingegangen am 20. April 1961)

Es ist bekannt, daß zweiwertige Metalle (Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Cu usw.) mit heterocyclischen Stickstoffbasen Komplexe bilden, die in Anwesenheit von Rhodanid als schwer lösliche Niederschläge definierter Zusammensetzung ausfallen. Durch Wägung der Niederschläge können die Metalle bestimmt werden. Als Heterocyclen hat man bisher unter anderem Pyridin, Antipyrin, Pyramidon und Piperazin angewendet. Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich auch das heterocyclische Diamin o-Phenanthrolin für die Bestimmung von Mangan und Cadmium gut eignet. Es hat bereits zur gravimetrischen Bestimmung von Zink[1], Nickel[2], Kupfer und Kobalt[3] Verwendung gefunden.

Die Einlagerungsverbindungen von Mangan und Cadmium entsprechen den Formeln $[Mn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ und $[Cd(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$. Die Niederschläge fallen aus schwach saurer Lösung (ungefähr p_H 3—6) quantitativ aus, wenn man die Metallsalzlösung in Gegenwart von Ammoniumrhodanid mit einer wäßrigen Lösung von o-Phenanthrolinchlorid versetzt. Die Niederschläge sind anfangs flockig, werden aber körnig und setzen sich auf dem Boden des Bechers schnell ab, wenn man bei Mangan 2—3 min, bei Cadmium 15 min auf 70—80° C erwärmt. Der Mn-Niederschlag ist sandfarben, der Cd-Niederschlag farblos. Beide sind sehr schwer löslich. In schwach saurer Lösung sind noch 0.8 μg Mn/ml bzw. 1 μg Cd/ml nachweisbar. Die Grenzkonzentrationen betragen also 1:1250000 für Mn und 1:1000000 für Cd.

Die Niederschläge sind beständig, nicht hygroskopisch und können bei 110° C innerhalb 30 min auf unveränderliches Gewicht gebracht werden. Noch rascher kommt man zur Gewichtskonstanz, wenn man die Niederschläge mit absolutem Alkohol und absolutem Äther wäscht und dann im Vakuumexsiccator bei Raumtemperatur trocknet.

Arbeitsvorschrift

Zur Herstellung des Reagenses löst man 2 g o-Phenanthrolinhydrochlorid $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$ in 100 ml dest. Wasser.

Die Lösung kann auch aus dem Hydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ bereitet werden, indem man es mit verdünnter 2—3%iger Salzsäure behandelt bis das o-Phenanthrolin *fast* gänzlich gelöst ist. Die Lösung ist dann frei von überschüssiger Salzsäure.

Bestimmung. Die schwach saure $MnCl_2$- oder ($MnSO_4$-) bzw. $CdCl_2$-Lösung ($p_H \simeq 3-6$) wird auf 25—100 ml gebracht, bis fast zum Sieden erwärmt und mit 0,3—1,0 g NH_4SCN fest oder gelöst versetzt. Zu der Lösung läßt man aus einer Pipette in einem Strahl die Reagenslösung im Überschuß zufließen und erwärmt anschließend unter zeitweisem Umrühren mit einem Glasstab bei Mn 2—3 min lang, bei Cd 15 min lang, ohne aufkochen zu lassen. Nach weiteren 5—10 min filtriert man noch warm unter schwachem Saugen in einen Porzellanfiltertiegel A_3. Zum Waschen dient zunächst eine 60—70° C warme Waschlösung, die in 1 Liter 3 g NH_4SCN und 10 ml 2%ige Reagenslösung enthält.

Der Niederschlag wird anschließend 5—6mal mit je 1—2 ml dest. Wasser im Tiegel gewaschen, um NH_4SCN und den Reagensüberschuß vollkommen zu entfernen. Hierauf spült man 3—4mal mit je 1 ml eines Gemisches aus 1 Teil absol. Äthanol und 3 Teilen absol. Äther und schließlich 3mal mit je 1—2 ml absol. Äther. Nach 10 min langem Trocknen im Vakuumexsiccator wird gewogen und mit dem Faktor $F = 0{,}10336$ auf Mangan, mit dem Faktor $F = 0{,}1909$ auf Cadmium umgerechnet.

In den Tab. 1 und 2 sind einige der erzielten Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. *Manganbestimmung in $MnCl_2$-Lösung*
(Die Lösung enthielt 0,003740 g Mn/ml)

Nr.	$MnCl_2$-Lösung ml	Mn-Gehalt g	$[Mn(C_{12}H_8N_2)_3](SCN)_2$ gewogen g	Mn gefunden g	Differenz mg
1	2	$0{,}0074_8$	0,0724	$0{,}0074_8$	—
2	2	—	0,0732	$0{,}0075_6$	+ 0,08
3	5	0,0187	0,1820	0,0188	+ 0,10
4	5	—	0,1813	$0{,}0187_4$	+ 0,04
5	5	—	0,1814	$0{,}0187_4$	+ 0,04
6	10	0,0374	0,3619	0,0374	—

Tabelle 2. *Cadmiumbestimmung in $CdCl_2$-Lösung*
(Die Lösung enthielt 0,006350 g Cd/ml)

Nr.	$CdCl_2$-Lösung ml	Cd-Gehalt g	$[Cd(C_{12}H_8N_2)_3](SCN)_2$ gewogen g	Cd gefunden g	Differenz mg
1	2	0,0127	0,0664	$0{,}0126_8$	— 0,02
2	2	—	0,0666	$0{,}0127_1$	+ 0,01
3	5	$0{,}0317_5$	0,1668	$0{,}0318_4$	+ 0,09
4	5	—	0,1660	$0{,}0316_9$	— 0,06
5	10	0,0635	0,3326	$0{,}0634_9$	— 0,01
6*	2	0,0127	0,0661	$0{,}0127_3$	+ 0,03
7*	5	$0{,}0317_5$	0,1663	$0{,}0317_5$	—
8*	5	—	0,1657	$0{,}0316_3$	— 0,12
9*	5	—	0,1667	$0{,}0318_2$	+ 0,07
10*	15	$0{,}0952_5$	0,4978	$0{,}0950_3$	— 0,22

* Die Bestimmungen 6—10 erfolgten in Anwesenheit von 1—10 mg fremder Elemente.

Bestimmung in Gegenwart anderer Elemente. Die meisten schweren Metalle verhindern die Bestimmung des Mangans (bzw. des Cadmiums), da sie unter den Analysenbedingungen auch schwer lösliche Niederschläge bilden. Dagegen bleiben die Elemente (Ionen) Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr in Lösung und beeinträchtigen die Bestimmungen nicht, wenn sie in kleinen Mengen (1—10 mg) zugegen sind. Man arbeitet in Anwesenheit dieser Elemente wie oben beschrieben mit dem Unterschied, daß man die Lösung vor dem Reagenszusatz unter Verwendung von Methylorange oder Universalindicator mit 0,1 n Salzsäure oder 0,1 n Natronlauge auf p_H *3—4* bringt.

Wenn die zu untersuchende Lösung auch Eisen enthält, fügt man *bei Zimmertemperatur* 0,1—0,6 g ÄDTA (20—25mal mehr als Eisen vorhanden ist) zu, und versetzt erst dann mit 0,3—1,0 g NH_4SCN. Die vollkommene Maskierung des Eisens wird daran erkannt, daß sich beim NH_4SCN-Zusatz kein rotes Eisenrhodanid bildet.

Die weitere Arbeitsweise ist die gleiche wie oben, jedoch verwendet man mehr Waschlösung zur Entfernung der gelösten Salze und spült nachher 7—8mal mit je 2 ml dest. Wasser.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse von Mn-Bestimmungen in Gegenwart von Fremdelementen zusammengefaßt. Entsprechende Cd-Bestimmungen sind in Tab. 2 angeführt.

Tabelle 3. *Manganbestimmung in Anwesenheit von je 1—10 mg Fremdionen* (Die $MnCl_2$-Lösung enthielt 0,003740 g Mn/ml)

Nr.	$MnCl_2$-Lösung ml	Anwesende Fremdionen	$[Mn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ gewogen g	Mn gegeben g	Mn gefunden g	Differenz mg
1	2	K^+, NH_4^+, Al^{3+}	0,0732	0,0075	$0,0075_7$	+ 0,07
2	5	K^+, Na^+, NH_4^+,	0,1821	0,0187	0,0188	+ 0,1
3	5	K^+, Na^+, NH_4^+ Al^{3+}, Cr^{3+}	0,1803	—	0,0186	— 0,1
4	10	Ba^{2+}, Sr^{2+}	0,3629	0,0374	0,0375	+ 0,1
5	10	Ca^{2+}, Mg^{2+}	0,3638	—	0,0376	+ 0,2
6	15	Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}	0,5442	0,0561	$0,0562_5$	+ 0,15
7	2	K^+, Na^+, NH_4^+	0,0729	$0,0074_8$	$0,0075_3$	+ 0,05
8	2	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	0,0736	—	0,0076	+ 0,12
9	5	Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}	0,1826	0,0187	$0,0188_7$	+ 0,17
10	10	Cr^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}	0,3642	0,0374	$0,0376_4$	+ 0,24

Der in Gegenwart von Fremdelementen gefällte Cadmiumniederschlag muß viel gründlicher gewaschen werden als der Manganniederschlag, um alle Salze und den Reagensüberschuß zu entfernen. Man wäscht den Cadmiumniederschlag in dem Porzellanfiltertiegel 7—8mal mit warmer Waschlösung und dann 5—6mal mit je 1—2 ml dest. kaltem Wasser.

Zusammenfassung

Es werden neue gravimetrische Bestimmungsmethoden für Mangan und Cadmium beschrieben, die auf der Fällung mit o-Phenanthrolinhydrochlorid in Gegenwart von Ammonium- oder Kaliumrhodanid beruhen. Die Niederschläge werden nach dem Waschen und Trocknen als $[Mn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ bzw. $[Cd(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ gewogen. Die Methoden sind einfach, erfordern nur eine Arbeitsdauer von $1-1^1/_2$ Std und können ohne irgendwelche Veränderungen auch in Gegenwart kleiner Mengen anderer Elemente (Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr und NH_4^+-Ionen) verwendet werden. Zusatz von ÄDTA als Maskierungsmittel ermöglicht auch die Mangan- oder Cadmiumbestimmung in Gegenwart von Eisen.

Literatur

[1] PIRTEA, TH. I.: Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 91 (1961). — [2] PIRTEA, TH. I.: Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 223 (1961). — [3] PIRTEA, TH. I., u. M. DUMITRU: noch nicht veröffentlicht.

Dr. THEODOR I. PIRTEA, Spl. Independentii 89, Raion V. I. Lenin, Bukarest (Rumänien)

Chemical Laboratory of Chandernagore College, Chandernagore, West Bengal, India

Complexometric Titration of Iron(III) by EDTA using β-Diketones (Acetyl-Acetone and Aceto-Acetic Ester) as Metal Indicators

By

PHATIK CHANDRA KUNDU

(Received June 13, 1961)

The disodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA Titriplex III) forms a yellow coloured, anionic complex, with iron(III) in weak acid medium. The stability of the complex is given by $\log K = 25.1$[16]. Iron(III) can be determined titrimetrically with EDTA directly by using a number of indicators like thiocyanate[1–4,6,9], chrome azurol-S[10,15], phenolic bodies like pyrocatechol violet, salicylic acid, sulphosalicylic acid[5,12], tiron[13,14], and variamine blue[8]. No attempt has been made to utilise enolic-hydroxyl group present in β-diketones as indicator in this titration, although the latter is known to form a red-violet colouration[7] with iron(III) in weak acid medium.

PULSIFER[11] was the first to use the reaction between iron(III) and acetylacetone as a basis for a very satisfactory method for the colorimetric estimation of iron(III). Acetylacetone and acetoacetic ester have been used by the present author as metal indicators for the direct titration of iron(III) by EDTA. Both acetylacetone and acetoacetic ester in alcoholic solution were used in this reaction. In alkaline medium ferric hydroxide is precipitated and in strong acid on the other hand, there forms no colouration with the indicators. So the titration should be carried out at controlled p_H. The results were found to be very satisfactory in the p_H range 1.1—2.1, but beyond this limit, the result is erratic. At the end point, the reddish-violet colour of iron(III) acetylacetonate will be discharged to light yellow colour or to colourless solution. The change is sharp and only 3—4 drops of 4—5% alcoholic solution of acetylacetone and 1—2 ml of 50% alcoholic solution of acetoacetic ester for every 25 ml solution are used.

Experimental

Reagents. *5% Alcoholic Solution of Acetylacetone* of E. Merck quality by volume was prepared.

50% Alcoholic Solution of Acetoacetic Ester (E. Merck) was also prepared by volume.

Standard Ferric Chloride Solution. A stock solution of ferric chloride was prepared by dissolving reagent quality $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ crystals and standardising against standard 0.1 N and 0.01 N $K_2Cr_2O_7$ solutions respectively.

Titriplex III (E. Merck reagent quality), 0.1 M and 0.01 M solutions were prepared by accurately weighing.

Calcium Chloride Solution. 0.1 N and 0.01 N solutions were prepared by accurately weighing and dissolving $CaCO_3$ (E. Merck reagent).

Magnesium Chloride Solution. 0.1 N and 0.01 N solutions of magnesium chloride were prepared by accurately weighing pure electrolytic magnesium ribbon and dissolving in dil. hydrochloric acid.

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Solution. 0.1 N and 0.01 N solutions were prepared by weighing $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ crystals (E. Merck).

Sodium Fluoride Solution was prepared by weighing pure NaF (E. Merck).

Procedure. A measured volume of iron(III) solution is taken into 250 ml pyrex conical flask. The solution is diluted to 50 ml. It is neutralised by adding few drops of ammonium hydroxide then dissolved in few ml of dil. hydrochloric acid, 3—4 ml of 1 N hydrochloric acid added in excess. Otherwise the p_H of the solution is maintained between 1.1—2.1, by controlled addition of acids or alkalies and indicated either by narrow-range p_H paper or p_H-meter. 3—4 drops of acetylacetone solution or 1 ml of acetoacetic ester is added. No buffer is required in this titration. The solution is titrated with Titriplex III run from a burette. The end point of the reaction is indicated by discharge of reddish-violet colour to light yellow colour or to colourless solution. The results of analysis are tabulated in Table 1. 10 ml of 0.01 N ferric chloride solution = 6.4 ml of 0.0129 N $K_2Cr_2O_7$ solution.

Effect of Temperature in the Titration. The titration was done on boiling ferric chloride solution in presence of acetylacetone and acetoacetic ester as indicators. But no change of colour of the indicator-iron

complex was observed at the end point. So it is evident that the titration should be carried out at ordinary room temperature, i.e. 30—40° C.

Effect of p_H on the Titration. The same volume of iron(III) chloride solution was titrated with 0.01316 M Titriplex III at different p_H values. The volume was always diluted to 50 ml. Acids or alkalies (0.1 N) were

Table 1. *Determination of Iron by Titriplex III*

Iron present (mg)	Iron found (mg)	Error (mg)	Iron present (mg)	Iron found (mg)	Error (mg)
4.62	4.61	— .01	205.50	205.10	— .40
9.24	9.26	— .02	411.00	411.50	+ .50
11.55	11.57	+ .02	822.00	823.00	+ 1.00
13.86	13.83	— .03	1027.00	1021.00	— 6.00
16.17	16.18	+ .01			

Indicator used: Acetylacetone and acetoacetic ester.

Table 2. *Variation of p_H with the Titration*
Taken 8.3 ml 0.01 N $FeCl_3$ solution

Indicator	p_H of the titrated solution	Added 0.01 M EDTA-solution (ml)	Indicator	p_H of the titrated solution	Added 0.01 M EDTA-solution (ml)
Acetyl-	1.15	8.3	Aceto-	1.10	8.3
acetone	1.72	8.3	acetic	1.70	8.3
	1.85	8.3	ester	1.98	8.3
	2.14	8.3		2.07	8.3
	3.05	6.6		3.39	3.95

Table 3. *Effect of Ca, Mg, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ and F*
Indicators used: Acetylacetone and acetoacetic ester. Taken 4.62 mg Fe

Added (mg)	Fe found (mg)	Error (mg)	Added (mg)	Fe found (mg)	Error (mg)
Ca			$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$		
10.16	4.62	nil	8.52	4.62	nil
20.32	4.62	nil	17.04	4.62	nil
40.62	4.62	nil	21.50	3.35	—
50.78	3.05	—	25.56	2.07	—
Mg			F		
13.36	4.62	nil	4.50	4.62	nil
33.40	4.62	nil	9.00	4.62	nil
66.80	4.62	nil	13.50	4.62	nil
133.80	4.62	nil	18.00	4.62	nil

added to adjust the p_H of the solution. The solution was titrated with Titriplex III. Finally the p_H of the titrated liquid was accurately measured by a Cambridge p_H-meter. The results of analysis were tabulated in Table 2. It is clear from the table that beyond the p_H range 1.1—2.1, the results are erratic.

Effect of Calcium, Magnesium, Monosodiumdihydrogen Phosphate and Fluoride on the Estimation of Iron(III). The effects of calcium, magnesium, $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ and fluoride were studied. The results of analysis are supplied in Table 3.

The table shows that 4.62 mg of iron(III) can be determined in presence of 40 mg of calcium. 9-fold excess of calcium has no effect on the estimation but excess of that value will interfere.

It is further seen that 30-fold magnesium has no effect on the end point of the titration.

Up to 17.04 mg $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ have no interference, but it will interfere when present in excess of that limit.

Iron(III) can be estimated even in presence of fluoride up to certain extent. The interference caused by fluoride ion was eliminated by adding excess solid boric acid.

Summary

Iron(III) can be determined titrimetrically with EDTA using β-diketones like acetylacetone or acetoacetic ester as metal indicators. The reaction should be carried out at p_H 1.1—2.1. No buffer is required for this estimation. Magnesium when present in thirty-fold excess and calcium in nine-fold excess have no interferences. $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ in four-fold excess will not interfere. The interference caused by fluoride ion can be eliminated by boric acid.

Zusammenfassung

Eisen(III) kann bei p_H 1,1—2,1 mit ÄDTA-Lösung titriert werden, wenn man β-Diketone (Acetylaceton oder Acetessigester) als Indicatoren verwendet. Ein Puffer ist nicht erforderlich. Magnesium, Calcium und Natriumdihydrogenphosphat stören nicht, wenn sie in weniger als der 30-, 9- bzw. 4fachen Menge vorhanden sind. Die Störung durch Fluorid kann durch Zusatz von Borsäure beseitigt werden.

Acknowledgement. The author wishes to convey his hearty thanks to Principal P. Mitra, M. Sc., Chandernagore College and Professor D. N. Ghosh, M. Sc., Head of the Department of Chemistry, Chandernagore College, for encouragement and providing all laboratory facilities. Thanks are also due to Mr. Himansu Das, M. Sc., Research Scholar, Presidency College, Calcutta and Professor Jyotirmoy Das, M. Sc., of St. Paul's College, Calcutta for their kind help during the progress of the work and also to Dr. S. Banerjee, of Geological Survey of India, Calcutta for his valuable help and advice.

References

[1] Baškirceva, A. A., and E. M. Jakimec: Zavodskaja Laborat. **21**, 533 (1955); cf. Chem. Abstr. **49**, 15129 (1955). — [2] Becker, F.: Festschr. Paul Schlapfer **1950**, 16; cf. Chem. Abstr. **46**, 8341 (1952). — [3] Becker, F.: Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 431/432, 1—6, Aug.—Sept. (1951). — [4] Betz, J. D., and C. A. Noll: J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 49 (1950); cf. Chem. Abstr. **48**, 9262 (1954). —

[5] Biedermann, W.: Dissertation, Univ. Zürich 1947. — [6] Butt, L.T., and N. Strafford: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 124 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 278 (1955/56). — [7] Combes, A.: C. R. Acad. Sci. **105**, 868 (1888). — [8] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; cf. Z. analyt. Chem. **144**, 397 (1955). — [9] Lydersen, D., and O. Gjems: Z. analyt. Chem. **138**, 249 (1953). — [10] Musil, A., and M. Theis: Z. analyt. Chem. **144**, 351 (1955). — [11] Pulsifer, H. B.: J. Amer. chem. Soc. **26**, 967 (1904). — [12] Schwarzenbach, G., and H. Flaschka: Komplexone, p. 25, Fa. Siegfried A.-G. — [13] Schwarzenbach, G., and J. Heller: Helv. chim. Acta **34**, 576 (1951); cf. Chem. Abstr. **45**, 7461 (1951). — [14] Schwarzenbach, G., and A. Willi: Helv. chim. Acta **34**, 528 (1951). — [15] Sommer, L., and Z. Kolařík: Chem. Listy **50**, 1445 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 306 (1957). — [16] Welcher: The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetraacetic Acids, p. 6, 7; D. van Nostrand Comp., Inc., Princeton, N. J. 1958.

Phatik Chandra Kundu, Chandernagore College, Chemistry Laboratory, Chandernagore, Dist. Hooghly, West Bengal (India)

Biologische Bundesanstalt, Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Berlin-Dahlem

Infrarotspektrometrische Bestimmung von Insecticidgemischen, speziell Lindan, Endrin, Dieldrin und p,p′-DDT

Von

Walther Fischer und Winfried Ebing

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1961)

Zur Bestimmung insecticider Chlorkohlenwasserstoffe im Gemisch miteinander sind verschiedene Methoden bekannt, die sich nicht der IR-Spektrometrie bedienen. Ihr Nachteil besteht vorwiegend darin, daß den eigentlichen Wirkstoffbestimmungen mehr oder weniger langwierige chemische oder physikalische Aufbereitungsoperationen sowie chemische Reaktionen voraufgehen müssen. Die Infrarot-Analyse hat anderen Methoden voraus, daß sie meist ohne Veränderung und damit auch ohne Verbrauch der Substanzen bzw. Substanzgemische durchzuführen ist. Sorgfältige Untersuchung der Absorptionsverhältnisse jedes einzelnen in Frage stehenden Gemisches läßt in der Regel die Ausarbeitung einer geeigneten Bestimmungsmethode zu. Allerdings kommt man — wie unter anderem Fischer u. Uhlich[3] gezeigt haben — bezüglich der Anzahl der im Gemischspektrum nebeneinander noch mit Sicherheit zu identifizierenden Komponenten je nach Bandenreichtum der Einzelstoffe im allgemeinen bei Gemischen von 3—4 Stoffen an die Grenze der

praktischen Auswertbarkeit. Eher noch enger werden diese Grenzen zu ziehen sein, wenn man die Banden quantitativ auswerten will. Erfreulicherweise kommen in handelsüblichen Pflanzenschutzmitteln zur Zeit kaum mehr als drei Wirkstoffe nebeneinander vor.

Wir haben uns vorerst mit einigen der am häufigsten vorkommenden Fälle auf dem Gebiet der Insecticide befaßt: der Bestimmung von Lindan + Endrin, Lindan + Dieldrin sowie Lindan + Dieldrin + p,p'-DDT. Nach der vorliegenden Literatur ist hie und da bereits versucht worden, ähnliche Gemische infrarot-spektrometrisch zu bestimmen oder wenigstens nachzuweisen. (Vgl. unter anderem die von Fischer u. Uhlich[3] gegebene Literaturübersicht.) Garhart u. Mitarb.[4] empfehlen die Verwendung der Banden bei 9,60, 9,96 oder 12,37 μ zur Bestimmung von Dieldrin neben Lindan, ohne dafür experimentelle Belege ausgearbeitet zu haben. Ihre Wirkstoff-Einzelbestimmungen erfolgen nach einem recht komplizierten und damit gegen Begleitstoffe recht störanfälligen Basislinienverfahren, dem darüber hinaus noch Mängel durch Verwendung eines Einstrahl-Spektrophotometers anhaften. McDonald u. Watson[6] werten zwar auch nach dem Basislinienverfahren aus, erzielen jedoch eine größere Genauigkeit durch Anwendung der Differentialanalyse. Das ist in den Fällen möglich, die den genauen Gehalt der einen Komponente A (neben B) mittels einer ungestörten Bande zu bestimmen gestatten. Es erfolgt dann die Messung der Schlüsselbande von B gegen die Lösung der genau ermittelten A-Konzentration im Zweistrahlengerät. Die Verfasser bestimmten so Lindan bei 11,01 μ (910 cm^{-1}) + p,p'-DDT bei 9,85 μ (1015 cm^{-1}) in CS_2 bei einer Standardabweichung $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (x_1 - x_2)^2}{n-1}} \approx \pm 2\,\%$. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens ist nicht groß, weil sich in vielen Fällen keine störungsfreie Hauptschlüsselbande findet. Experimentell ist dieses Verfahren etwas umständlich und zeitraubend. Ähnlich verfahren Milone u. Borello[9] sowie Lupu u. Stanescu[5] bei der Bestimmung der HCH-Isomeren nebeneinander. Auch McTaggart u. Mitarb.[7] wenden die Differentialmethode zur teilweisen Kompensation des Untergrundes bei der Bestimmung kerosinhaltiger Gemische von DDT, Thiocyanat und Pyrethrinen an. Die letzten beiden Wirkstoffe werden jedoch aus nur je einer Analysenbande unter Zuhilfenahme des Anstiegs der Eichgeraden (auch derjenigen der gegenseitigen Störabsorptionen) aus zwei Gleichungen berechnet, deren Ableitung leider fehlt. Die Voraussetzung für diese Berechnung — exakte Eichgeraden — ist jedoch in vielen Fällen nicht erfüllt* und somit werden die mit dieser Methode

* Bei dem etwas groben Basislinienverfahren werden gemeinhin Eichpunkte erhalten, die einer Geraden anzugehören scheinen. Bei exakter Extrapolation des apparateeigenen Untergrundes (wahre 100%-Linie) stellen sich die Eichkurven in vielen Fällen als leicht gekrümmt heraus.

erhaltenen Ergebnisse etwas fragwürdig. Des weiteren wird die tg α-Bestimmung bei den Untergrund-Eichkurven infolge ihrer sehr geringen Neigung recht ungenau. Der Vorteil der im Prinzip einfachen Auswertemethode (die Eichkurve wird nur zur tg-Bestimmung benötigt) wird durch die etwas längere Berechnungsdauer und vor allem durch die erheblichen graphischen Ungenauigkeiten mehr als kompensiert. Sogar die Eichkurven selbst müssen nach Angaben der Autoren von Zeit zu Zeit korrigiert werden. Hinzu kommt, daß die Differentialmethode, wie sie die Autoren angeben, nur sehr eingeschränkt Anwendung finden kann, nämlich nur dort, wo stets mit Kerosinbeimengungen gleicher Art und Menge zu rechnen ist. Bunger u. Richburg[2] bestimmen Gemische von γ-HCH (14,53 μ) und p,p'-DDT (9,8 μ; CS_2) in Stäubemitteln mit Hilfe einer verbesserten Basislinien-Methode. Hierbei wird das Spektrum so registriert, daß sich mindestens *eine* Basislinie mit einem Endpunkt von der 100%-Durchlässigkeitslinie beginnend ziehen läßt. Ferner findet die merkliche Untergrundabsorption des p,p'-DDT bei der Wellenlänge der γ-HCH-Schlüsselbande graphische Berücksichtigung. Als Bezugspunkt gilt die Absorption des Gemisches bei 13,85 μ, die vor der Aufnahme des Spektrums mit der 100%-Linie zur Deckung gebracht wird. So durchgeführt, ist diese Methode mit einer mittleren absoluten Abweichung von $\pm 0{,}02\%$ bei Mischungen reiner Wirkstoffe, von $\pm 0{,}05\%$ bei Schwefel und Talkum enthaltenden Stäubemitteln behaftet. Zur Anwendung bei Stäubemitteln empfehlen ferner Pollard u. Mitarb.[10] ihre Bestimmung von p,p'-DDT (14,06 μ) + Dieldrin (10,96 μ) in CS_2. Hier werden I und I_0 auf angenäherte 0%- und 100%-Linien bezogen. Die Auswertung erfordert einigen Aufwand durch die rechnerische Behandlung der aufgestellten Gleichungssysteme, deren Lösung durch Matrixrechnung empfohlen wird. Die mittlere absolute Abweichung beträgt hierbei für reine Gemische $\pm 0{,}07\%$ Dieldrin und $\pm 0{,}23\%$ p,p'-DDT, für technische Gemische $\pm 0{,}10\%$ Dieldrin und $\pm 0{,}34\%$ p,p'-DDT. Noch größeren Aufwand erfordert die exakte Methode von Mecke u. Mutter[8]. Die Autoren beziehen bei ihren HCH-Isomeren-Gemischen (2- und 3-Stoff-Systeme) die I- und I_0-Werte auf die korrekten 0%- und 100%-Linien (Lösungsmittelabgleich), schreiben aber das gesamte Gemischspektrum im Bereich von 7—15 μ und werten 27 Analysenbanden und mehrere isosbestische Punkte mit Hilfe der Determinantenrechnung aus. Bei ihrem Untersuchungsbeispiel ergab sich eine mittlere Abweichung von $\pm 1\%$. Aus der vorstehenden kurzen Übersicht über die zum Teil recht verschiedenartigen Wege der IR-spektrometrischen Analyse von Insecticidgemischen geht hervor, daß es einen einfachen und in allen Fällen gangbaren Weg nicht zu geben scheint. Die Erzielung hoher Genauigkeit besonders bei spektral ungünstigen Verhältnissen erfordert jedenfalls einen recht erheblichen experimentellen oder rechnerischen Aufwand.

Das von uns vorgeschlagene Verfahren zur Analyse der eingangs aufgezählten Wirkstoffgemische versucht auf relativ einfachem Wege zu

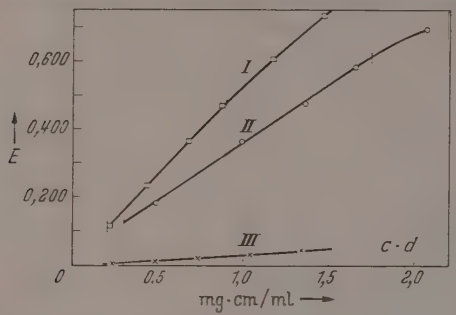

Abb. 1. Eichkurven. *I* Endrin bei $\lambda = 13{,}89\ \mu$; *II* Endrin bei $\lambda = 6{,}23\ \mu$; *III* Lindan bei $\lambda = 13{,}89\ \mu$ (sämtlich in Cyclohexan)

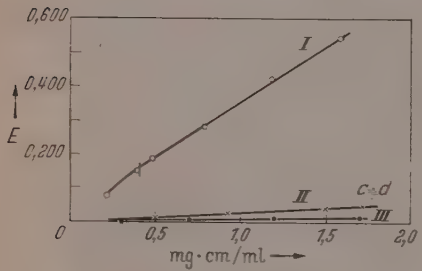

Abb. 2. Eichkurven. *I* Lindan bei $\lambda = 7{,}44\ \mu$; *II* p,p'-DDT bei $\lambda = 7.44\ \mu$; *III* Dieldrin bei $\lambda = 7{,}44\ \mu$ (sämtlich in CCl_4)

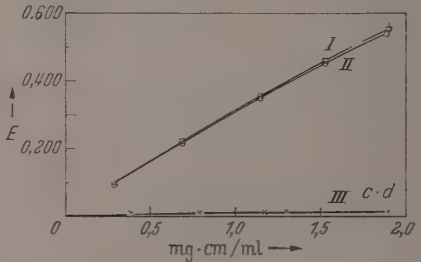

Abb. 3. Eichkurven. *I* Dieldrin bei $\lambda = 6{,}24\ \mu$; *II* Dieldrin bei $\lambda = 7.29\ \mu$; *III* Lindan bei $\lambda = 7.29\ \mu$ = p,p'-DDT bei $\lambda = 7{,}29\ \mu$ (sämtlich in CCl_4)

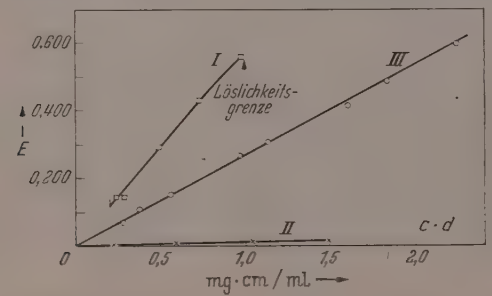

Abb. 4. Eichkurven. *I* Lindan bei $\lambda = 14{,}23\ \mu$; *II* Endrin bei $\lambda = 14{,}23\ \mu$; *III* p,p'-DDT bei $\lambda = 7{,}09\ \mu$ (I und II in Cyclohexan; III in CCl_4)

Ergebnissen von einer für die Praxis durchaus hinreichenden Genauigkeit zu kommen. Bei reinen Wirkstoffgemischen lag die von uns erzielte

Genauigkeit in der gleichen Größenordnung wie die mit größerem Aufwand von anderen Autoren erreichte. Bei der experimentellen Ausarbeitung IR-spektrometrischer Bestimmungsverfahren sollten außer den bereits diskutierten noch folgende Gesichtspunkte beachtet werden. An Stellen beträchtlicher Lösungsmittelabsorption sind Intensitätsmessungen zu vermeiden. Im Zweistrahlengerät wird zwar auch hier die Lösungsmittelabsorption kompensiert, jedoch gewährleistet die restliche Strahlungsintensität besonders bei Schichtdicken $\geqq 0{,}5$ mm einen genau reproduzierbaren Zeigerausschlag nicht mehr mit der gewünschten Sicherheit. Daher haben wir bei Messungen im CCl_4-Bereich (1—7,7 μ) Banden zwischen 6,1 und 6,8 μ nur bedingt ausgewertet (siehe unten). In Schichtdicken bis zu 0,5 mm wäre in diesem Bereich Ersatz des Tetrachlorkohlenstoffs durch Chloroform vertretbar. Der durch Herstellung einer zweiten Lösung bedingte Aufwand ist jedoch oftmals nicht lohnend. Für die Wellenlängen 11,0—12,0 μ im CS_2-Bereich (7,5—15,0 μ), innerhalb deren CS_2 erhebliche Absorption zeigt, gibt es überhaupt kein gängiges Ersatzlösungsmittel. In diesem Intervall befindliche, oft sehr ausgeprägte Substanzbanden ließen wir deshalb grundsätzlich ungenutzt. Bei Messungen vornehmlich zwischen 13,0 und 14,5 μ haben wir CS_2 durch Cyclohexan ersetzt, weil dieses dort eine noch größere Durchlässigkeit aufweist. Dieser Umstand ist wegen der gegen größere Wellenlängen hin stark abfallenden Charakteristik des Nernststiftes wichtig.

Bei der Auswertung benutzten wir die *wahren* Intensitäten der Substanzbanden. Es war also nötig, die wirkliche Linie 100%iger Durchlässigkeit im Meßbereich durch Lösungsmittelabgleich zu schreiben (reines Lösungsmittel gleicher Schichtdicke in beiden Strahlengängen). Die tatsächliche Registrierdistanz wurde an der anderen Kante des Koordinatenpapiers begrenzt durch das Schreiben der Linie wahrer 0%iger Durchlässigkeit (Registrieren bei abgedecktem Meßstrahlengang). Die die maximale Extinktion E_{max} bestimmenden Intensitäten I_0 und I ergaben sich aus den Abständen zwischen 0- und 100%-Linie bzw. zwischen prozentualer Durchlässigkeit im Bandenmaximum und der 0%-Durchlässigkeitslinie.

Unsere Bestimmungsverfahren sollten schnell und sicher sein. Unter diesem Gesichtspunkt wurden bei jedem Stoff viele Banden auf ihre Eignung für Einzelbestimmungen und dann auf ihre Verwendbarkeit für die Gemische geprüft. Für die in Frage kommenden Banden wurden mit Testlösungen der reinen Wirkstoffe Eichkurven so aufgestellt, daß $E = \lg I_0/I$ in Abhängigkeit von dem Produkt $c \cdot d$ (Konzentration $\times$ Schichtdicke) erscheint (vgl. Abb. 1—4). Die Eichkurven sind somit für Messungen mit beliebigen Schichtdicken und Konzentrationen direkt und mit beliebigen Komponenten im Gemisch anwendbar, vorausgesetzt, daß unter gleichen elektronischen Bedingungen registriert wird. Einige

Einschränkungen müssen jedoch gemacht werden. Optimale Meßbedingungen herrschen nur in einem für jede Bande zu ermittelnden Bereich der Beträge $c \cdot d$. Das hat verschiedene Gründe. Erstens gehorchen die optischen Eigenschaften der Substanzen in den Lösungen nicht immer ideal dem *Lambert-Beer*schen Gesetz und zweitens arbeitet die Meßoptik am genauesten in der Umgebung von etwa 40% Durchlässigkeit. In den Eichkurven (Abb. 1—4) geben senkrechte Striche die Grenzen der praktischen Verwertbarkeit an. Die Störabsorptionen der anderen Wirkstoffe der beabsichtigten Gemische an den Stellen der Analysenbanden wurden in der gleichen Weise ermittelt und graphisch dargestellt (vgl. Abb. 1—4). Zwei der untersuchten 3 Gemische stellten sich nach Berücksichtigung sämtlicher oben besprochenen Faktoren als Fälle desjenigen Typus heraus, bei welchem keine Bande erscheint, die völlig sicher und störungsfrei den Gehalt einer reinen Komponente anzeigt, d. h. im Bereich maximaler Lösungsmittel-Durchlässigkeit ohne Untergrund-Absorption ist. Wir bedienten uns daher einer graphisch-rechnerischen Methodik des „Aufschaukelns zum wahren Wert", wozu wir zur Analyse der Gemische aus 2 Wirkstoffen 3 Banden verwendeten. Daß man jedoch nach dieser Verfahrensweise in bestimmten Fällen und bei Gemischen mit bis zu 3 Wirkstoffen notfalls auch mit einer der Komponentenzahl gleichen Bandenzahl auskommen kann, wird bei der Beschreibung der Analyse von Lindan + Dieldrin + p,p'-DDT weiter unten besprochen werden.

Verfahren

Wirkstoffe. Lindan: γ-HCH krist. Merck, FP 110—113°C. *Endrin:* „Endrin rein", 4mal umkristallisiert aus wäßrigem Methanol. *Dieldrin:* „Dieldrin 100%ig", 7mal umkristallisiert aus Methanol/Wasser, davon 1mal über Tierkohle; 3mal umkristallisiert aus Aceton/Wasser, davon 1mal über Tierkohle. FP 172—175°C. *p,p'-DDT:* Handelsware, 2mal aus CCl_4, 1mal aus Methanol umkristallisiert. FP 107°C.

Lösungsmittel. Tetrachlorkohlenstoff: CCl_4 Merck für IR oder Chromatographie. Cyclohexan: C_6H_{12} Riedel für Chromatographie.

Gerät. Gemessen wurde mit einem vollautomatischen Leitz-Infrarotspektrographen. Betriebstemperatur: 30°C; NaCl-Prisma; Registriergeschwindigkeit: 1 μ/10 min; Thermoelement: Zeitkonstante 15 msec, Leistung 93% Energie; Elektronik: Dämpfung 7,2, Verstärkung 5,5. Bei dieser Einstellung zeigt nach genauem 100%-Abgleich in Luft die 8,622 μ-Bande einer genau 0,05 mm starken Polystyrolfolie bei einer Spaltbreite von 0,215 mm 56% Absorption (geschrieben mit einer Geschwindigkeit von 1 μ/10 min). Nach Einstellung anderer Apparate auf diesen Polystyroltest-Wert dürften die von uns ermittelten Eichkurven auch für die Resultate aus diesen Apparaten verwendbar sein. Da die Küvetten-Eigenabsorptionen durch Abgleich der durchgehend und in den gleichen Strahlengängen verwendeten, mit reinem Lösungsmittel gefüllten Küvetten gegeneinander (wahre 100%-Linie) sowie bei abgeschattetem Meßstrahlengang (wahre 0%-Linie) eliminiert sind, glauben wir, unsere Werte weitgehend frei von unbestimmbaren, apparateeigenen Faktoren gehalten zu haben. Ein anderer Vorschlag in dieser Richtung von Scymanski u. Teloh[11], der die Ermittlung einer wellenlängenunabhängigen „Instru-

mentenkonstante" vorsieht, dürfte noch etwas verfrüht und zum gegenwärtigen Zeitpunkt ohne allgemeinen praktischen Nutzen sein, da er die Festlegung eines fiktiven, internationalen Instrumentenstandards zur Voraussetzung hat.

1. Bestimmung von Lindan + Endrin

Die Konzentrationen der Meßlösungen wählt man nach Möglichkeit so, daß die Durchlässigkeit an den Bandenmaxima bei ca. 40% liegt. Das ist hier für beide Substanzen bei der durchweg verwendeten, um 0,5 mm liegenden, aber genau festzustellenden Schichtdicke bei ca. 15 mg/ml (1,5%ige Lösung) der Fall. Cyclohexan wird als Lösungsmittel verwendet. Die wahren 100- und 0%-Linien werden in dem Meßbereich geschrieben, wie vorstehend besprochen und die Banden bei 6,23 μ (Spaltbreite: 0,172 mm), 13,89 μ (Spaltbreite: 1,075 mm) und 14,23 μ (Spaltbreite: 1,300 mm) werden im Kompensationsverfahren gegen reines Lösungsmittel so registriert, wie dies beim Polystyroltest beschrieben ist. Die Werte für die Eichkurven sind vorher mit Standardlösungen der einzelnen reinen Wirkstoffe in derselben Weise registriert und rechnerisch ermittelt worden wie bei den Beispielen für die Gehaltsbestimmungen.

Die *Auswertung der Analysenbanden* geschieht folgendermaßen: Die Bande $\lambda = 6{,}23\,\mu$ ist zwar in dem betrachteten Gemisch für Endrin charakteristisch und wird auch durch Lindan nicht gestört. Sie liegt jedoch in dem Bereich nichtidealer Lösungsmitteldurchlässigkeit (vgl. oben) und außerdem in einer anfangs unserer Apparatur eigenen Störzone (Trolen-Dichtungen). Zur Ermittlung des ungefähren Endringehaltes ist sie jedoch ohne weiteres hinreichend. Mit dessen Kenntnis wird die nun bei allen ausgewählten Analysenbanden in der Regel geringe und mit zunehmender Konzentration wenig ansteigende Untergrundextinktion des Endrins von der Extinktion der Lindanbande $\lambda = 14{,}23\,\mu$ abgezogen. Man erhält so den genauen Lindanwert. Mit dessen

Beispiel: Einwaage 16,12 mg Lindan/ml
+ 14,84 mg Endrin/ml

mittl. Schichtdicke $\bar{d} = 0{,}506$ mm

λ μ	I_{ges} %	I_0 %	$E = \lg I_0/I$	c · d mg · cm / ml	c mg / ml
6,23	50,1	97,4	0,2889	→ 0,790 *	
14,23	33,3	100,0	0,4776	*	
			−0,0070	←	
			0,4706	→ 0,810	16,01
13,89	37,2	99,3	0,4265	*	
			−0,0225	← *	
			0,4040	→ 0,750	14,84

* Aus Eichk. — ** Graph. erm. aus Untergr.-Eichk.

Hilfe läßt sich nun die genaue Untergrund-Extinktion des Lindans bei der zur exakten Endrinbestimmung verwendeten Bande $\lambda = 13{,}89\,\mu$ subtrahieren.

Tabelle 1

Nr. der Probe-mischg.	Lindan				Endrin			
	Einw. mg/ml	gefund. mg/ml	absol. F. %	rel. F. %	Einw. mg/ml	gefund. mg/ml	absol. F. %	rel. F. %
1	15,62	15,85	+0,023	+1,5	16,28	16,30	+0,002	+0,1
2	16,12	16,01	−0,011	−0,7	14,84	14,84	±0,000	±0,0
3	15,22	14,96	−0,026	−1,7	15,62	15,72	+0,010	+0,6
4	14,96	14,81	−0,015	−1,0	15,02	14,75	−0,027	−1,8
5	15,26	15,57	+0,031	+2,0	14,90	14,93	+0,003	+0,2
6	14,95	14,96	+0,001	+0,1	15,18	15,08	−0,010	−0,7
	mittl. absol. F. = ±0,018% mittl. rel. F. Δ = ±1,0%				mittl. absol. F. = ±0,009% mittl. rel. F. Δ = ±0,6%			

Lindan/Endrin-Gemische kommen in der Praxis meist im ungefähren Verhältnis 1:1 vor. Aus den Resultaten für die Bestimmung solcher Mischungen in Tab. 1 ist die Genauigkeit der Methode zu entnehmen.

2. Bestimmung von Lindan + Dieldrin

Die Verfahrensweise ist grundsätzlich dieselbe wie im voranstehenden Falle. Gemessen wird in CCl_4-Lösung. An Hand der Hauptschlüsselbande bei $\lambda = 6{,}24\,\mu$ (Spaltbreite: 0,174 mm) wird zunächst der ungefähre Dieldringehalt ermittelt und mit dessen Hilfe der Lindangehalt bei $\lambda = 7{,}44\,\mu$ (Spaltbreite: 0,170 mm) bestimmt. Mit Hilfe der nunmehr bekannten Lindan-Untergrundabsorption wird schließlich der genaue Dieldringehalt bei $\lambda = 7{,}29\,\mu$ (Spaltbreite: 0,171 mm) berechnet. Die Bestimmungsmethode ist brauchbar für die in derPraxis vorkommenden Mischungsverhältnisse von 1 Lindan:1 Dieldrin bis 4 Lindan:1 Dieldrin. Bei dem letzten Verhältnis liegen (für 0,5 mm Schichtdicke) die Konzentrationsoptima bei etwa 32 mg Lindan + 8 mg Dieldrin/ml. Die Genauigkeit der Methode ist aus Tab. 2 ersichtlich.

3. Bestimmung von Lindan + Dieldrin + p,p'-DDT

Ternäre Insecticidgemische sind seltener. Diese Kombination kommt beispielsweise im Verhältnis 2 Lindan:2 Dieldrin:5 p,p'-DDT vor. Wollte man hier wie in den vorangegangenen Fällen verfahren, so müßten zwei wenig gestörte Banden zweier verschiedener Komponenten zur Verfügung stehen. Obwohl dies nicht der Fall ist, gelingt es, die Konzentrationen der 3 Komponenten zu ermitteln, sofern nur wenigstens eine Analysenbande je Komponente tauglich ist. Im vorliegenden Fall ist besonders günstig, daß die p,p'-DDT-Schlüsselbande bei $\lambda = 7{,}09\,\mu$ (Spaltbreite:

0,178 mm) von den anderen Komponenten so geringfügig beeinflußt wird (Störextinktion höchstens $E' = 0{,}005$), daß sie als praktisch störungsfrei betrachtet werden kann*. Dies ist jedoch prinzipiell nicht erforderlich.

Für Lindan und Dieldrin werden die im vorstehend beschriebenen binären Gemisch verwendeten Banden wieder benutzt. Gemessen wird in CCl_4-Lösung, wobei die Konzentrationen von Lindan bzw. Dieldrin $\geqq 8$ mg/ml betragen, diejenigen von p,p'-DDT jedoch 30 mg/ml nicht

Tabelle 2

Stoff	l. Verh. gemischt mit	Einw. mg/ml	gefund. mg/ml	absol. F. %	rel. F. %	mittl. Genauigkeit
Lindan	1:1	15,24	14,85	−0,039	−2,6	
	Dieldrin	15,00	14,62	−0,038	−2,5	mittl. absol. F.
		15,60	15,67	+0,007	+0,4	±0,046%
	2:1	23,92	23,15	−0,077	−1,0	
	Dieldrin	23,88	23,73	−0,015	−0,9	mittl. rel. F.
		24,04	24,10	+0,016	+0,2	± 1,6%
	4:1	31,86	31,28	−0,058	−1,8	
	Dieldrin	32,08	31,21	−0,087	−2,7	
		32,12	31,38	−0,074	−2,3	
Dieldrin	1:1	15,48	15,54	+0,006	+0,4	
	Lindan	15,12	14,92	−0,020	−1,3	mittl. absol. F.
		14,92	14,90	−0,002	−0,1	±0,007%
	1:2	12,28	12,37	+0,009	+0,7	
	Lindan	11,98	11,96	+0,004	+0,3	mittl. rel. F.
		12,38	12,55	+0,017	+1,4	±0,6%
	1:4	7,93	7,93	±0,0	±0,0	
	Lindan	7,96	7,93	−0,003	−0,4	
		8,26	8,23	−0,003	−0,4	

übersteigen sollen. Bei der Auswertung schreitet man von der am geringsten gestörten Bande sukzessiv zur Bande mit der höchsten Störabsorption voran. So berechnet man hier zuerst p,p'-DDT bei $\lambda = 7{,}09\ \mu$. Dann wird der ungefähre $c \cdot d$-Wert des Lindans unter Berücksichtigung vorerst nur der p,p'-DDT-Störabsorption ermittelt. Dieser Wert ist hinreichend zur graphischen Ermittlung der Lindan-Störung bei der 7,29 μ-Bande des Dieldrins. Denn die Lindan-Untergrundeichkurve bei 7,29 μ besitzt eine nur sehr geringe Neigung — im Gegensatz zur Dieldrin-Untergrundeichkurve bei 7,44 μ. Infolgedessen ist die Bande $\lambda = 7{,}29\ \mu$ die nächstgering störanfällige Bande und wird deshalb als zweite mit

* Die Bande $\lambda = 6{,}69\ \mu$ erfüllt diese Voraussetzung noch besser, liegt aber in dem Bereich der erwähnten starken CCl_4-Bande.

Hilfe der Werte aus den Untergrundextinktionskurven von Lindan und p,p'-DDT exakt ausgewertet. An Hand des genauen Dieldrinbetrages ist daraufhin die genaue Lindanbestimmung möglich.

Beispiel: Einwaage 12,04 mg Lindan/ml
+11,92 mg Dieldrin/ml
+30,52 mg p,p'-DDT/ml
$\bar{d} = 0{,}507$ mm

λ μ	I_{ges} %	I_0 %	$E = \lg I_0/I$	c · d mg · cm / ml	c mg / ml
7,09	38,6	100,0	0,4136	1,550	30,60
7,44	56,6	100,0	0,2472		
			−0,0130		
			0,2342	0,64	
7,29	62,1	100,0	0,2074		
			−0,0120		
			−0,0060		
			0,1894	0,594	11,75
7,44			0,2342		
			0,0120		
			0,2222	0,607	11,99

Dieses Verfahren läßt sich auch dann anwenden, wenn *alle* Banden relativ stark gestört sind. In diesem Falle muß man sich nachträglich durch ein- bis mehrmalige Korrektur der Störextinktionswerte „sukzessiv" zu den wahren *E*-Werten „aufschaukeln". Die vernünftige Grenze für ein solches Vorgehen liegt bei *der* Komponentenzahl oder bei einer derartig ungünstigen Beeinflussung der Banden, bei welchen Zeitaufwand und Mühe in keinem guten Verhältnis zur erzielten oder gewünschten Genauigkeit mehr stehen. Wie aus Tab. 3 ersichtlich, sind die Resultate vom 3-Stoff-System noch recht genau. Die Dauer einer 3-Stoff-Bestimmung beträgt einschließlich Einwaage und Berechnung im Durchschnitt 45 min.

Diese Methode der IR-Analyse von Wirkstoffgemischen läßt sich prinzipiell auch auf Handelszubereitungen anwenden. Das ist bisher noch wenig versucht worden. Die Literaturangaben über praktische Anwendung erstrecken sich meist auf Bestimmung von Pesticidrückständen. In diesen Fällen mußten mehr oder weniger langwierige, meist chromatographische Trenn- und Reinigungsoperationen der eigentlichen IR-Bestimmung voraufgehen. Lediglich die American Association of Official Agricultural Chemists beschäftigte sich unseres Wissens mit der Bestimmung einiger der hier behandelten Wirkstoffe in handelsüblichen Fertig-

präparaten von Pflanzenschutzmitteln. Sie empfiehlt[1] als „first action" mehr oder weniger brauchbare „overall"-Verfahren zur *Einzelbestimmung* von Dieldrin, Aldrin und Endrin einmal in Stäubemitteln, zum anderen in Emulsionen.

Nach unseren Erfahrungen ist für die Analyse von Wirkstoffgemischen in Handelsprodukten die ungefähre Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung des gesamten Handelspräparates erforderlich. Dann ist die Übertragung der IR-Bestimmungsmethode reiner Insecticidgemische auf Stäubemittel und pulverförmige Spritzmittel recht einfach, wie die nachfolgende Arbeitsvorschrift für je ein Modell von typischen Fertigpräparaten zeigt. Die Höhe der Wirkstoffkonzentrationen in diesen Mitteln kann dabei beliebig variieren. Praktisch gelingt es immer, durch entsprechend große oder kleine Einwaagen oder durch kleine oder große Schichtdicken oder durch Aufnehmen in viel oder wenig Meßlösungsmittel Absorptionsintensitäten im Bereich guter Meßgenauigkeit (20 bis 80%, am besten 40% Durchlässigkeit) zu erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Fertigpräparate. Das Präparat wird in einem 25—100 ml-Schliffstopfen-Zylinder mit einer je nach Größe der Beimengungen variierenden Menge (3- bis 20faches der Einwaage) sorgfältig entwässerten Acetons p. a. 15 min geschüttelt. Die

Tabelle 3

Nr. der Probenmischung	Lindan				Dieldrin				p,p'-DDT			
	Einwaage mg/ml	gefunden mg/ml	absol. F. %	rel. F. %	Einwaage mg/ml	gefunden mg/ml	absol. F. %	rel. F. %	Einwaage mg/ml	gefunden mg/ml	absol. F. %	rel. F. %
1	11,85	11,77	−0,008	−0,7	12,00	11,88	−0,012	−1,0	31,18	31,32	+0,014	+0,4
2	11,87	11,77	−0,010	−0,8	12,22	12,07	−0,015	−1,2	30,27	30,18	−0,009	−0,3
3	11,60	11,26	−0,034	−2,9	11,98	11,85	−0,013	−1,1	30,36	30,37	−0,001	−0,03
4	12,10	12,23	+0,013	+1,1	11,98	11,76	−0,022	−1,8	33,26	33,00	−0,026	−0,8
5	13,06	13,09	+0,003	+0,3	11,90	11,75	−0,015	−1,3	31,24	31,25	+0,001	+0,03
6	12,04	11,99	−0,005	−0,4	11,92	11,75	−0,017	−1,4	30,52	30,60	+0,008	+0,3
7	11,84	11,74	−0,010	−0,8	11,86	11,69	−0,017	−1,7	29,98	30,30	+0,032	+1,1
8	11,94	11,83	−0,009	−0,9	12,12	12,04	−0,008	−0,7	30,54	30,61	+0,007	+0,2
		mittl. absol. F. ±0,012% mittl. rel. F. ±0,99%				mittl. absol. F. ±0,015% mittl. rel. F. ±1,2%				mittl. absol. F. ±0,012% mittl. rel. F. ±0,4%		

Suspension setzt sich dann in einer von Fall zu Fall verschieden langen Zeit (1—24 Std) ab, so daß ein hinreichend aliquoter Teil völlig klarer Lösung abpipettiert werden kann. Dieser wird im warmen Luftstrom eingedunstet (nicht überhitzen!), mit reinstem CCl_4 aufgenommen und gemessen.

I. Modell für Stäubemittel: 0,7% Lindan
0,3% Dieldrin
99,0% Talkum

25,71 g wurden mit 75,0 ml Aceton ausgeschüttelt; 50 ml des klaren Überstandes wurden eingedunstet und in 5,0 ml CCl_4 aufgenommen. Theoretische Werte: 24,00 mg Lindan/ml + 10,28 mg Dieldrin/ml. Resultat und Genauigkeit sind aus Tab. 4 ersichtlich*.

Tabelle 4

Nr. der Probemischg.	Lindan $\lambda = 7{,}44\ \mu$				Dieldrin $\lambda = 7{,}29\ \mu$				Dieldrin gef. bei 6,24 μ
	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	abs. F. %	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	abs. F. %	mg/ml
1	23,25	−3,1	0,68	−0,02	10,05	−2,2	0,29	−0,01	9,63
2	23,38	−2,6	0,68	−0,02	10,12	−1,6	0,30	±0,00	9,68
3	23,48	−2,2	0,69	−0,01	10,12	−1,6	0,30	±0,00	9,87
4	23,50	−2,1	0,69	−0,01	10,29	+0,1	0,30	±0,00	9,85
5	23,22	−3,2	0,68	−0,02	10,15	−1,3	0,30	±0,00	9,45
6	23,50	−2,1	0,69	−0,01	10,25	−0,3	0,30	±0,00	9,81
	die mittl. Abweichung vom theoret. Meßwert beträgt ±2,6%				±1,2%				
	die max. Abweichung der Gehaltsbest. der Präparate beträgt ±0,02 absol. %				die Bestimmung des Präparategehaltes ist praktisch fehlerfrei				

Tabelle 5

Modell I mit sehr unreinem Talkum. Hier theor. Wirkstoff-Werte wie bei Tab. 4

Nr. der Probemischg.	Lindan $\lambda = 7{,}44\ \mu$				Dieldrin $\lambda = 6{,}24\ \mu$				Dieldrin gef. bei 7,29 μ
	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	absol. F. %	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	absol. F. %	mg/ml
1	23,93	−0,3	0,70	$-0{,}00_2$	9,88	−3,9	0,29	0,01	11,07
2	24,00	±0,0	0,70	±0,00	9,97	−3,0	0,29	0,01	10,83
3	23,93	−0,3	0,70	$-0{,}00_2$	9,88	−3,9	0,29	0,01	11,07
4	24,00	±0,0	0,70	±0,00	10,06	−2,1	0,29	0,01	10,97
	mittl. rel. F. = ±0,15%				mittl. rel. F. = ±3,2%				

Hin und wieder kommt es vor, daß in den Handelspräparaten sehr unsaubere Haft- oder Netzmittel vorliegen. Diese können an manchen Stellen Störabsorptionen verursachen. Man erkennt dies bei den Dieldrin-haltigen Mitteln an starken Intensitätsunterschieden (3—5 absolute %) zwischen den Banden $\lambda = 6{,}24\ \mu$ und

* Man beachte, daß „Dieldrin" in Handelszubereitungen nicht immer dem reinen Wirkstoff HEOD gleichkommt, sondern auch (z. B. in USA) einen Wirkstoff mit *mindestens* 85% HEOD bedeuten kann.

$\lambda = 7{,}29\,\mu$, die im nicht verunreinigten Falle annähernd gleichstarke Absorption aufweisen (vgl. Abb. 3). In diesen Fällen kann man sich meistens noch mit befriedigender Genauigkeit mit den Resultaten aus Bande $\lambda = 6{,}24\,\mu$ begnügen (vgl. Tab. 4 und 5).

II. Modell für pulverförmige Spritzmittel.

8% Lindan
2% Dieldrin
12% Texapon
78% Kaolin

4,00 g wurden mit 20,0 ml Aceton ausgeschüttelt, davon 10,0 ml eingedunstet und die Rückstände in 5,0 ml CCl_4 aufgenommen. Theoretische Werte: 32,0 mg Lindan/ml + 8,0 mg Dieldrin/ml. Bei der Aufnahme der Analysenbanden bemerkt man durchweg hier wieder eine deutliche Intensitätsdifferenz zwischen $\lambda = 6{,}24\,\mu$ und $\lambda = 7{,}29\,\mu$ (vgl. Abb. 3). In der Tat werden bei der vorstehend beschriebenen Prozedur geringe Substanzmengen aus dem techn. Texapon durch das Aceton gelöst, die die Absorption der ohnehin relativ geringen Mengen Dieldrin bei $7{,}29\,\mu$ merklich beeinträchtigen. Auch hier empfiehlt es sich also, die Werte bei $\lambda = 6{,}24\,\mu$ für Dieldrin zu benutzen. Die Resultate sind aus Tab. 6 ersichtlich.

Tabelle 6

Nr. der Probemischg.	Lindan $\lambda = 7{,}44\,\mu$				Dieldrin $\lambda = 6{,}24\,\mu$				Dieldrin gef. bei $7{,}29\,\mu$
	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	absol. F. %	gef. mg/ml	rel. F. %	proz. Geh. des Präp.	absol. F. %	mg/ml
1	32,15	+0,8	8,04	+0,04	7,90	−1,3	1,98	−0,02	9,44
2	32,15	+0,8	8,04	+0,04	7,80	−2,5	1,95	−0,05	9,47
3	31,42	−1,8	7,86	−0,14	7,71	−3,6	1,93	−0,07	9,08
4	32,15	+0,8	8,04	+0,04	7,90	−1,3	1,98	−0,02	9,28
5	31,40	−1,9	7,85	−0,15	7,90	−1,3	1,98	−0,02	9,08
6	31,42	−1,8	7,86	−0,14	7,71	−3,6	1,93	−0,07	9,04
	mittl. rel. F. = ± 1,3%				mittl. rel. F. = ±2,3%				
	mittl. absol. F. = ±0,09%				mittl. absol. F. = ±0,05%				

Die Anwendung der Methode auf flüssige Zubereitungen sowie auf andere Pflanzenschutzwirkstoffe wird zur Zeit bearbeitet.

Zusammenfassung

Es wird ein relativ einfacher, schneller und sicherer Weg zur quantitativen IR-spektrometrischen Analyse von Mischungen zweier oder dreier Pflanzenschutzwirkstoffe beschrieben. Die graphisch-rechnerische Auswertetechnik gestattet eine Beschränkung auf wenige Schlüsselbanden. Diese lassen sich so wählen, daß alle Messungen in einem einzigen Lösungsmittel vorgenommen werden können. Für die Beispiele Lindan + Dieldrin, Lindan + Endrin und Lindan + Dieldrin + p,p′-DDT werden genaue Arbeitsvorschriften gegeben und die erzielten Ergebnisse mitgeteilt. Die grundsätzliche Möglichkeit, das Verfahren auch auf pulverförmige Handelszubereitungen anzuwenden, wird zunächst an 2 Modellpräparaten demonstriert.

Summary

A description is given of a relatively simple method for quantitative infrared spectrometric analysis of mixtures which contain two or three pesticides. The technique of graphic and numeric successive approximation requires only few key bands. If they are skilfully selected measurings of all components can be made with one solution. Detailed procedures and results are given for the samples Lindane — dieldrin, Lindane — endrin and Lindane — dieldrin — p,p'-DDT. The method can be used for certain formulations, such as dusts and wettable powders. This is shown by the analysis of two self-prepared blends containing adjuvants.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Literatur

[1] Anonym: J. Assoc. off. agric. Chemists **44**, 180 (1961). — [2] Bryson, W. B., u. R. W. Reiversen: J. agric. Food Chem. **5**, 127 (1957). — [3] Fischer, W., u. U. Ulmer: diese Z. **172**, 173 (1960). — [4] Hannaert M. D., F. J. Wiebers u. V. A. Taylor: Analyt. Chemistry **24**, 871 (1952); vgl. diese Z. **141**, 384 (1954). — [5] Lowe, J., u. G. Stanesby: Ber. Chem. [Bucarest] **11**, 282 (1958); vgl. diese Z. **176**, 142 (1960/61). — [6] McDowall, I. R. (... u. J. J. Watson: Analyt. Chemistry **29**, 659 (1957); vgl. diese Z. **159**, 71 (1957/58). — [7] McGregor, N. L., E. Thornton u. A. D. Hasbrouk: Pesticides Rep. **4**, 12 (1958). — [8] Mayer, R., u. E. Mayer: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 1 (1954). — [9] Mázor, M., u. E. Bruckner: Chim. analytique **34**, 189 (1952). — [10] Pollard, C. E., W. M. Sandstrom u. J. Dyer: J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 478 (1956). — [11] Schwarzer, E. A., u. D. W. Thomas: Analyt. Chemistry **33**, 814 (1961).

Dr. Wolfgang Fischer, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Str. 19

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest (Ungarn)

Die maßanalytische Bestimmung des Antibioticums Nystatin in nichtwäßrigen Lösungen

Von

L. Mázor und K. M. Pápay

Mit 3 Textabbildungen

Eingegangen am 15. Juli 1961

Das Nystatin, auch Fungicidin oder Mycostatin genannt, ist ein Antibioticum mit fungizider Wirkung. Es wird von *Streptomyces noursei* gebildet und wurde von Hazen u. Brown im Jahre 1951 entdeckt[1]. Seine Herstellung erfolgt aus dem metallkomplexen Extrakt des 5—7tägigen Mycels, woraus es mit Äthylacetat gelöst und durch mehr-

Titration in Eisessig mit 0,01 n Perchlorsäure in Eisessig

Bei der Titration der Lösung von etwa 20 mg Nystatin in 10 ml Eisessig wurde die in Abb. 1 dargestellte Titrationskurve erhalten. Wie aus der Kurve ersichtlich, ist der Potentialsprung in dem zu erwartenden Endpunkt nicht genügend scharf, weshalb die Auswertung erst nach Derivieren der Kurve erfolgen kann. Die Farbänderung des Methylviolett-Indicators ist ebenfalls verzögert. Nach Literaturangaben[4] vergrößert sich der Potentialsprung im Endpunkt bei einschlägigen Titrationen, wenn dem Eisessig überschüssiges Essigsäureanhydrid bei-

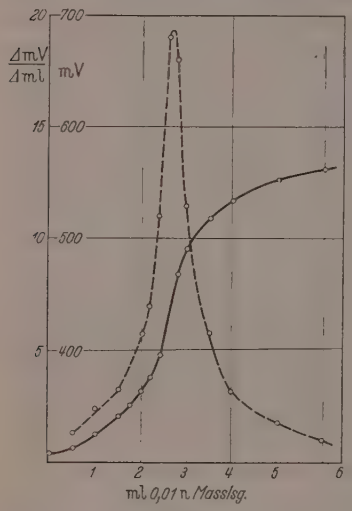

Abb. 1

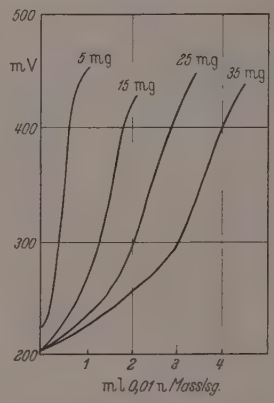

Abb. 2

Abb. 1. Titrationskurve (vollausgezogen) und ihre Derivate (gestrichelt) von 20 mg Nystatin in 10 ml Eisessig mit 0,01 n Perchlorsäurelösung in Eisessig

Abb. 2. Titrationskurven steigender Mengen (5—35 mg) Nystatin in 10 ml Eisessig-Benzolgemisch (2:1) mit 0,01 n Perchlorsäurelösung in Eisessig

gemengt wird. Wir beobachteten bei unseren Titrationen jedoch eine entgegengesetzte Wirkung, vermutlich deswegen, weil das Essigsäureanhydrid die Aminogruppe acetyliert.

Titration im Gemisch Eisessig-Benzol

Bei den in Eisessig vorgenommenen Titrationen der schwachen Basen wird dem Lösungsmittel, falls der Endpunkt nicht genügend scharf feststellbar ist, am häufigsten Benzol zugegeben. Im allgemeinen bewirkt aber nur eine Benzolmenge über dem Verhältnis 1:1 den erwünschten Effekt. Wir konnten das Nystatin höchstens in einem Gemisch mit dem Verhältnis Eisessig-Benzol 2:1 lösen, da mehr Benzol auch die bereits gelöste Substanz wieder fällte. Wurden steigende Nystatinmengen in 10 ml Eisessig-Benzol-Gemisch (2:1) gelöst, so erhielten wir die in

Abb. 2 wiedergegebenen Titrationskurven. Der Maßlösungsverbrauch war der Menge des Nystatins proportional und der Endpunkt war bei den ersten 2 Kurven besser auswertbar als in reinem Eisessig; bei höheren Nystatinkonzentrationen verflachen sich die Kurven aber allmählich, wodurch der Endpunkt unauswertbar wird. Diese Erscheinung wird vermutlich durch die Solvatation des entstehenden Aminsalzes bewirkt.

Titration in Lösungsmittelgemischen Eisessig-Dioxan oder Eisessig-Chloroform mit dioxanischer Perchlorsäuremaßlösung

Da Dioxan bei der Titration von schwachen Basen eine nivellierende Wirkung auszuüben vermag, gingen wir nun zu diesem Lösungsmittel über. Dioxan allein konnte als Lösungsmittel nicht herangezogen werden, einerseits weil sich darin das Nystatin kaum löst, andererseits weil seine elektrische Leitfähigkeit so schlecht ist, daß keine Möglichkeit zur potentiometrischen Endpunktsanzeige besteht. Wir wandten also Gemische an und suchten festzustellen, welches Mengenverhältnis Eisessig: Dioxan sich als Lösungsmittel zu Titrationszwecken am besten eignet. Als Maßlösung diente eine 0,01 n dioxanische Perchlorsäurelösung. Die Mengenverhältnisse Eisessig: Dioxan wurden zwischen 1:29 und 2:1 geändert, wobei die in Abb. 3 gezeichneten Kurven gewonnen wurden.

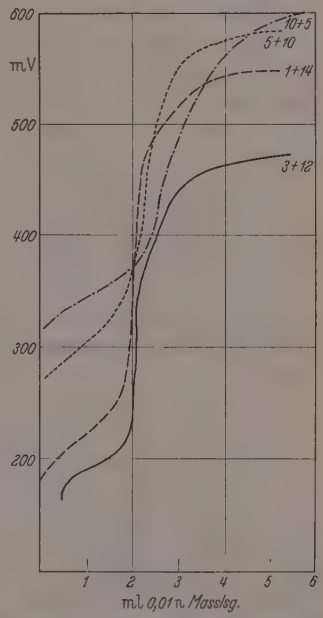

Abb. 3. Titrationskurve von 20 mg Nystatin in Eisessig-Dioxangemischen (2:1 bis 1:14) mit 0,01 n Perchlorsäure in Dioxan

Man erkennt, daß sich der Potentialsprung im Endpunkt mit steigendem Dioxangehalt erhöht. Praktisch kann man dies aber nur bis zu dem Verhältnis 1:14 ausnützen, da sich die Potentiale bei weiterer Steigerung des Dioxangehaltes (Herabsetzung des Eisessiganteiles) besonders am Anfang der Titration wegen der schlechten Leitfähigkeit der Lösung nur sehr langsam einstellen. Werden die durch 0,1 ml 0,01 n dioxanische Perchlorsäuremaßlösung bewirkten maximalen Potentialänderungen im Äquivalenzpunkt bei den verschiedenen Verhältnissen Eisessig: Dioxan berechnet, so ergeben sich folgende Werte:

Verhältnis Eisessig : Dioxan	Potential-änderung mV	Verhältnis Eisessig: Dioxan	Potential-änderung mV
2:1 (10 + 5 ml)	24	1: 6,5 (2 + 13 ml)	76
1:2 (5 + 10 ml)	34	1: 9 (1,5+ 13,5 ml)	90
1:4 (3 + 12 ml)	60	1:14 (1 + 14 ml)	110
1:5 (2,5 + 12,5 ml)	60	1:29 (0,5+ 14,5 ml)	125

Das optimale Verhältnis ist 1:14. In 1 ml Eisessig läßt sich die zur Titration nötige Nystatinmenge leicht lösen und die Lösung bleibt auch nach Zugabe des Dioxans klar. Die Farbänderung des Methylvioletts-indicators ist scharf und erfolgt von Violett nach Blau, und zwar immer bei einem um 0,1 ml größerem Maßlösungsverbrauch als der Potentialsprung.

Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn Eisessig statt mit Dioxan mit Chloroform gemischt wurde. Wir bevorzugen jedoch Dioxan, weil die Einstellung des Potentials in chloroformhaltiger Lösung wesentlich langsamer erfolgt. Beim Gebrauch von Tetrachlorkohlenstoff oder Acetonitril waren die Ergebnisse ungünstiger. — Alle Titrationen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Steigerung der Temperatur bewirkte keine vorteilhaften Änderungen.

Auf Grund unserer Versuche empfehlen wir, die Bestimmung von Nystatin folgendermaßen durchzuführen.

Lösungen und Reagentien. *Eisessig* (mit Essigsäureanhydrid entwässert).

0,01 n dioxanische Perchlorsäuremaßlösung. Sie wird durch Verdünnen der 0,1 n Lösung mit analysenreinem Dioxan bereitet. Zur Herstellung der 0,1 n Lösung werden 16 g 60%ige Perchlorsäure mit analysenreinem Dioxan auf 1000 ml verdünnt.

0,1%ige Methylviolettlösung in Eisessig.

Kaliumhydrogenphthalat oder Diphenylguanidin zur Titerstellung der Maßlösung.

Arbeitsvorschrift. 5—50 mg Nystatin werden mit Hilfe eines Wägeröhrchens mit Stiel in ein 20 ml-Becherglas eingewogen und in 1—1,5 ml Eisessig aufgelöst, wonach die Lösung mit gereinigtem Dioxan auf 15 ml verdünnt wird. Bei den mit Farbindikation durchgeführten Titrationen wird die zu titrierende Lösung mit 2 Tropfen Methylviolettlösung versetzt, aus einer Mikrobürette wird mit dioxanischer Perchlorsäurelösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Reinblau titriert. Zur Ermittlung des Blindwertes werden die gleichen Mengen Eisessig und Dioxan wie oben vermischt, mit Indicatorlösung versetzt und mit der Maßlösung bis zum Farbumschlag titriert. Dazu sind gewöhnlich 0,1—0,12 ml 0,01 n Maßlösung erforderlich. Zur Titerstellung der Maßflüssigkeit löst man in der derart neutralisierten Lösung eine gewogene Menge Kaliumhydrogenphthalat oder Diphenylguanidin und titriert wie zuvor.

Mit Hilfe unserer Methode titrierten wir verschiedene Nystatinpräparate und berechneten aus dem Mittelwert der Ergebnisse das Äquivalenzgewicht. Die Einzelheiten sind in der Tabelle (S. 277) zusammengestellt. Die erste Spalte der Tabelle enthält die Nummer der untersuchten Präparate. Es bedeuten:

1. Eine dunkelgelbe Substanz, die sich in Eisessig vollständig löst; 2. Eine hellgelbe Substanz, die sich in Eisessig vollständig löst; 3. Eine graugelbe, Klumpen bildende Substanz, in Eisessig unter Hinterlassung eines Rückstandes unvollständig löslich; 4. Eine Substanz, die aus 3. durch Reinigung bereitet wurde.

Aus der Substanz 3 wurde eine etwa 5%ige methanolische Lösung hergestellt und filtriert. Das Filtrat wurde in das 3fache Volumen Aceton getropft. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert, im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, in Wasser suspendiert und $^1/_2$ Std geschüttelt. Nach neuerlichem Abfiltrieren wurde die ungelöste Substanz im Vakuum getrocknet und pulverisiert.

Wie aus den Daten der Tabelle ersichtlich, sind die aus den Titrationen berechneten Äquivalentgewichte bei dem von uns gereinigten Präparat die höchsten und zeigen die geringste Streuung. Man kann daher vermuten, daß die übrigen Präparate mehr oder weniger verunreinigt waren. Wir sehen die Zahl 952 als den wahrscheinlichsten Wert für das Äquivalent- bzw. Molekulargewicht des Nystatins an. Die Zahl

Tabelle

Muster	Einwaage mg	Verbrauch an 0,01 n Maßlösung ml	1 ml 0,01 n Maßlösung = mg Nystatin	Äquivalenzgewicht	
				Einzelwerte	Mittelwerte
1	29,86	3,15	9,48	948	
	31,14	3,29	9,45	945	946
	28,00	2,96	9,45	945	
2	31,02	3,30	9,39	939	
	29,16	3,12	9,36	936	938
	24,32	2,59	9,40	940	
3	37,04	3,90	9,02	902	
	29,00	3,10	8,92	892	890
	26,74	3,05	8,76	876	
4	30,00	3,15	9,52	952	
	30,86	3,25	9,51	951	952
	30,62	3,22	9,52	952	

unterscheidet sich nur wenig von den von Dutcher u. Mitarb.[2,3] mitgeteilten Werten (vgl. S. 273).

Im Laufe unserer Versuche stellten wir fest, daß die Ergebnisse der alkalimetrischen Titration unabhängig sind von der biologischen Aktivität der Präparate. Dies war auch zu erwarten. So lieferten Nystatinlösungen, die längere Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt oder erwärmt worden waren, dieselben Titrationsergebnisse wie die frisch bereiteten Lösungen.

Die Methode eignet sich also ausschließlich zur Kontrolle des Reinheitsgrades von Nystatin und nicht zur Bewertung seiner biologischen Aktivität.

Zusammenfassung

Es wurden Versuche ausgeführt mit dem Ziel, die günstigsten Bedingungen für die Titration von Nystatin in nichtwäßrigem Medium festzustellen. Die Versuche zeigen, daß die genauesten Ergebnisse sowohl bei potentiometrischer als auch bei visueller Endpunktsindikation dann zu erzielen sind, wenn man eine Lösung von 5—50 mg Nystatin in 15 ml eines 1:14-Gemisches von Eisessig und Dioxan mit 0,01 n dioxanischer Perchlorsäuremaßlösung titriert. Das Äquivalenzgewicht des gereinigten Nystatinpräparats ergab sich auf diese Weise zu 952.

Summary

Experiments have been carried out to find the optimum conditions for the titration of Nystatin in nonaqueous media. It can be shown that the best results for both potentiometric and visual end-point titration can be obtained by using a solution of 5—50 mg Nystatin in 15 ml of a 1:14 mixture of acidic acid and Dioxane, titrated with 0,01 n perchloric-acid. The equivalent-weight of a purified Nystatin sample determined by this method was 952.

Literatur

[1] Doskočilova, D., u. I. Hess: Antibiotiki **4**, 50 (1959); vgl. Anal. Abstr. **6**, 4142 (1959). — [2] Dutcher, I. D., G. Boyack u. S. Fox: Antibiotics Ann. **1953/54**, 191. — [3] Dutcher, I. D., D. R. Walters u. O. P. Wintersteiner: Therapy of Fungus Diseasis, An. Internat. Symp. **168**, (1955). — [4] Fritz, J. S., u. M. O. Fulda: Analyt. Chemistry **25**, 1837 (1953); vgl. diese Z. **147**, 36 (1955). — [5] Hasen, E. L., u. R. Brown: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **76**, 93 (1951). — [6] Philippe, J., I. Teillon u. M. Craipeau: Ann. pharmac. franç. **16**, 578 (1958); vgl. Anal. Abstr. **6**, 3166 (1959).

Univ.-Dozent Dr. L. Mázor, Institut für Allgemeine Chemie der Techn. Hochschule, Budapest XI., Gellért tér 4 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. H. Hofmann und G. Jander, *Qualitative Analyse.* 308 S. 5 Abb. Sammlung Göschen Band 247/247a. Verlag Walter de Gruyter & Co. Berlin 1960. Preis DM 5,80.

Im vorliegenden Göschen-Doppelbändchen wird die qualitative anorganische chemische Analyse behandelt, wobei bewußt auf die Darstellung der allgemeinen theoretischen Grundlagen verzichtet wird, da sie bereits im Rahmen der Sammlung

Göschen andernorts eingehend gebracht werden. Hier werden nach einer Erläuterung allgemeiner Arbeitsmethoden die zum Nachweis der Kationen der einzelnen analytischen Gruppen geeigneten Reaktionen beschrieben; es schließen sich die Anionen an, und schließlich folgt der systematische Gang der qualitativen Analyse (Vorproben, Kationentrennungsgang, Anionentrennungsgang, Aufschlüsse unlöslicher Verbindungen). Ein Verzeichnis der wichtigsten Reagentien, eine Atomgewichtstabelle und das Register beschließen das Bändchen. Jedem chemisch bereits Erfahrenen, der sich über die qualitative Analyse schnell informieren will bzw. ein kleines Nachschlagewerk analytisch wichtiger Nachweisreaktionen sucht, sei das Bändchen empfohlen. R. Fresenius

Über die Standardisierung und allgemeine Normvorschriften für die chemische Analyse berichtet J. Duval[1] in einer grundsätzlichen Betrachtung. Nach einigen allgemeinen Ausführungen über die Bedeutung von Normverfahren werden für verbindliche Standardvorschriften folgende Bedingungen aufgestellt: 1. Die angegebene Methode muß konstante und zuverlässige Ergebnisse liefern, 2. sie muß unter Einhaltung der erforderlichen Genauigkeit die einfachste, schnellste und billigste sein, 3. die apparativen Bedingungen dürfen nicht zu kostspielig und umständlich und von normalen Laboratorien durchführbar sein, und 4. müssen die textlichen Angaben der Normvorschrift klar und völlig eindeutig sein. Zum Schluß seiner Ausführungen gibt der Verf. einen standardisierten Plan für die Normvorschrift einer chemischen Analyse an.

[1] Chim. analytique **42**, 591—594 (1960). Association Francaise de Normalisation (Frankreich). H. Specker

In Fortsetzung der Arbeit von J. Duval[1] beschreibt J. Montadat[2] den *Verlauf der vorbereitenden Arbeiten des französischen Normenausschusses für analytische Chemie* bis zur endgültigen Drucklegung der Normvorschrift. Die Anregungen für neue Normvorschriften kommen im allgemeinen aus Industrie, Verkäuferorganisationen und Behörden sowie von Mitgliedern der Normen-Ausschüsse. Ein einführender Bericht wird dann einer Kommission unterbreitet und nach reiflicher und sachlicher Prüfung wird das vorgeschlagene Verfahren einzelnen Laboratorien, die besondere Erfahrung auf dem betreffenden Gebiet haben, zur praktischen Überprüfung übergeben. Die Analysen (bis zu 600) werden statistisch ausgewertet und nach Annahme durch die Kommission den zuständigen Behörden zur Genehmigung übergeben. Die Zeitdauer vom Vorschlag eines neuen Verfahrens bis zur Drucklegung bzw. endgültigen Übernahme beträgt etwa 2 Jahre. Der Verf. sucht besonders den oftmals erhobenen Vorwurf der praktischen Analytiker zu entkräften, daß der Normenausschuß zu konservativ und schwerfällig arbeitet; er zeigt an mehreren Beispielen, daß auch moderne Verfahren, wie z. B. die Flammenspektrometrie für die Kaliumbestimmung und die Photometrie für Spurenelemente, Aufnahme in die Normvorschrift gefunden haben. Die lange Zeitdauer bis zur Übernahme einer neuen Vorschrift erklärt sich aus der äußerst gewissenhaften und kritischen Überprüfung des Verfahrens bis zur verbindlichen Entscheidung.

[1] Chim. analytique **42**, 591 (1960); vgl. das vorstehende Referat. — [2] Chim. analytique **42**, 595—599 (1960). H. Specker

Für die Untersuchung qualitativ-analytischer Reaktionen verwenden J. Ramírez-Muñoz und L. Capacho-Delgado[1] dreidimensionale Diagramme, auf deren Koordinaten die Mengen des gesuchten Ions, eines störenden Ions und eines Maskierungsmittels aufgetragen werden. Das Verfahren wird im Anschluß an zwei frühere Mitteilungen[2] am Beispiel des *Thalliumnachweises mit Jodionen* bei Gegenwart von Silber- und Tartrationen erläutert, wobei der Einfluß der Konzentration der

störenden und der komplexbildenden Ionen auf die Nachweisempfindlichkeit erörtert wird. Die Befunde werden in einem Raumdiagramm wiedergegeben.

[1] Microchem. J. **4**, 515—526 (1960). Inst. of Pure and Appl. Res. of the Div. of Sci. Res., Industr. Univ. of Santander, Bucaramanga (Colombia). — [2] Ramírez-Muñoz, J.: Inform. microquim. **4**, 31 (1960). — Ramírez-Muñoz, J., u. L. Capacho-Delgado: Rev. Univ. ind. Santander **2**, 105 (1960). G. Denk

Um bei spektrochemischen Lösungsanalysen bessere Reproduzierbarkeiten zu erzielen, haben W. Guttmann und G. Müller-Uri[1] eine doppelte rotierende Funkenstrecke entwickelt. Die beiden Elektroden, zwischen denen die Entladung übergeht, stehen bei 8 mm Elektrodenabstand in einem stumpfen Winkel zueinander und rotieren beide jeweils um ihre Längsachse. Der Funkenkanal liegt in der beschriebenen Anordnung horizontal und von unten wird mit einer 8 mm langen und 2 mm breiten Banddüse die Lösung eingespritzt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Elektroden selbst besprüht werden, da sonst kaum eine Anregung erfolgt. Die Düsenkörper bestehen aus Kunststoff und die Verff. verwenden parabolische Elektrodenkappen aus Elektrolytkupfer, die nur einmal benutzt werden, da eine Reinigung der Elektroden nur schwer möglich wäre. Mit dieser Anordnung konnten die Verff. *Kupfer*, *Eisen*, *Mangan*, *Aluminium*, *Zink* und *Nickel* gegen Cadmium als Referenzelement mit einer Reproduzierbarkeit von 2% relativ bestimmen. Die Anregung erfolgte mit einem Feussner-Funkenerzeuger FF 10, mit 12 kV Spannung (Kapazität 6000 pF, keine Selbstinduktion). Der Druck vor dem Zerstäubergefäß betrug 0,17 atü.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **25**, 327—340 (1960). Inst. f. Ernährg. d. dtsch. Akad. Wiss., Berlin und Zentralinst. Gießereitechn., Leipzig. F. Rosendahl

Eine analytische Anwendung der Röntgenstrahlenbeugung wird von M. Robert, G. Pomey und M. Angeli[1] beschrieben. Die Verff. stellen Eichkurven für Gemische von α-Fe_2O_3 (Hämatit), Fe_3O_4 (Magnetit) und FeO unter Zugabe von Flußspat als innerem Standard auf. Durch Verwendung einer Kobaltröhre, die mit einer Spannung von 25 kV und einer Stromstärke von 10 mA betrieben wird, wird das Auftreten einer störenden Fluorescenzstrahlung gerade noch vermieden; andererseits ist dann der durch unterschiedliche Absorption verursachte Fehler noch zu vernachlässigen: die mit CoK_α erzielte Dispersion ist ausreichend. Als Aufnahmegerät dient das Philips-Norelco-Weitwinkelgoniometer, zur Analyse werden die Linien Fe_2O_3 $d = 2.69$ Å (104-Ebene); Fe_3O_4 $d = 2.97$ Å (220); FeO $d = 2{,}48$ Å (111) und CaF_2 $d = 3.15$ Å (111) benutzt. Für die Aufstellung der Eichkurven wurden die einzelnen Substanzen nach einer kurzen Vormischung im Glase etwa 30 min im Achatmörser verrieben. Das feine Pulver wurde lose aufgeschichtet ($1 \times 10 \times 20$ mm), der Probenhalter drehte sich während der Aufnahme. Bei der Bestimmung des FeO ergaben sich Schwierigkeiten, die auf die nichtstöchiometrische Zusammensetzung dieser Substanz zurückgeführt werden. Auch die Benutzung weiterer Analysenlinien (FeO $d = 2.14$ Å [200]; FeO $d = 1.51$ Å [220]; CaF_2 $d = 1.93$ Å [220]) und die Auswertung der sich daraus ergebenden Linienpaarkombinationen führte in diesem Falle nicht zum vollen Erfolg. Über diese speziellen Untersuchungen wird eine weitere Veröffentlichung angekündigt.

[1] Chim. analytique **42**, 533—542 (1960). S. Eckhard

Elektrophorese. *Bei Prüfung einer Vorrichtung zur Zonenelektrophorese in Stärke auf optimale Arbeitsbedingungen* hat G. L. Miller[1] besonders den notwendigen Kompromiß zwischen Feldstärke und Ionenstärke hervorgehoben, da erstere eine mit der Höhe anwachsende Erwärmung, letztere aber bei zu starker Erniedrigung eine Verbreiterung der Zonen nach sich zieht. Mit der Vorrichtung wird auf

100 × 5,1 × 0,4 cm großen Glasplatten (Pyrex) mit seitlicher Begrenzung durch Plexiglas (100 × 0,9 × 0,3 cm) gearbeitet, die als Halter für den Stärkeblock dienen, der aus 110 g Kartoffelstärke mit etwa 90 ml Pufferlösung hergestellt ist. An Trennungen von Rinderplasmaalbumin, Hämoglobin und Dextran bei 2—4°C in Veronalpufferlösung (p_H 8,6 der Ionenstärke 0,05—0,2 über 2—32 Std und mit 5—13 V/cm) wird als optimale Bedingung die Trennung mit höchstens 7,5 V/cm bei einer Ionenstärke von mindestens 0,1 ermittelt. Für die Zonenbreite ist auch bei langen Elektrolysen die Diffusion offenbar nicht entscheidend. Durch Vergleich mit der Breite von Zonen völlig neutraler Substanzen soll auf die Heterogenität geladener Substanzen geschlossen werden können.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 570—575 (1960). Quartermaster Res. a. Engng. Center, Natick, Mass. (USA). K. Cruse

Über die Säure-Basenreaktion in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, in denen die Elektrolyte wenig dissoziiert sind, stellt B. Trémillon[1] Betrachtungen an Hand von Literaturangaben an. Als Lösungsmittel wird Essigsäureanhydrid gewählt, dessen Dielektrizitätskonstante 6,3 beträgt. Die Stärke verschiedener Basen kann ermittelt werden durch Vergleich der Reaktionen mit ein und derselben Säure, z.B. Perchlorsäure. Ebenso wird umgekehrt die Stärke verschiedener Säuren in diesem Lösungsmittel durch Vergleich mit ein und derselben Base erhalten. Beim Vergleich mit anderen Säuren oder Basen kann sich eine andere Reihenfolge der Basen- bzw. Säurestärke ergeben. Es werden 2 verschiedene Salzreihen betrachtet, die mit Metallen von der allgemeinen Formel MA und mit organischen Basen der allgemeinen Formel BHA. Auf Grund der Kenntnis der Säure- oder Basenstärke in einem solchen Lösungsmittel können Voraussagen über Verdrängungsreaktionen gemacht werden, z.B. $BHCl + HClO_4 = BHClO_4 + HCl$ und $KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl$. — Die zitierten Untersuchungen wurden hauptsächlich spektrophotometrisch mit Farbindicatoren, durch Leitfähigkeitsmessung und durch potentiometrische Messungen ausgeführt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 1940—1948. Lab. Chim. anal., École Phys. Chim., Paris (Frankreich). G. Denk

Potentiometrie. Die *Ermittlung des Äquivalenzpunktes* bei linearen, z. B. potentiometrischen Titrationen führen C. Liteanu und D. Cörmös[1] statt auf graphischem Wege durch Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate aus. Das Verfahren hat den Vorteil, daß subjektive Fehler vermieden werden und daß es sehr allgemein anwendbar ist.

Die *Berechnung des Asymmetriekoeffizienten* bei potentiometrischen Titrationen wird in einer 2. Mitteilung besprochen. Er ergibt sich aus der Neigung der Titrationskurve vor und nach dem Äquivalenzpunkt und wird ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten.

In einer 3. Veröffentlichung wird die *Berechnung des Äquivalenzpunktes speziell für potentiometrische Titrationen* gezeigt. Die beiden Titrationsgeraden vor und nach dem Äquivalenzpunkt werden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und daraus wird dann der Schnittpunkt erhalten.

[1] Talanta (London) **7**, 18—24, 25—31, 32—40 (1960). Fac. Chim., Univ. „Babes-Bolyai" Cluj (Rumänien). G. Denk

Polarographie. W. H. Reinmuth[1] hat in Ergänzung zu den *theoretischen Berechnungen zur Polarographie irreversibler Systeme an festen Elektroden* von P. Delahay[2] und R. D. De Mars und I. Shain[3] auf die besondere Bedeutung der Geschwindigkeit des Spannungsdurchlaufs hingewiesen, mit dessen Anstieg

der berechnete exponentielle Stromanstieg auch bei steigender Spannung besser erfüllt wird. Da der Stromverlauf nur am Fuß der Stromspannungskurve von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung unabhängig ist, liefern derartige Messungen eine Aussage über die Irreversibilität, zumal der Stromanstieg bei reversiblen Systemen im gesamten Polarogramm der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung proportional ist. Aus Berechnungen wird geschlossen, daß für derartige Messungen bei 25° C mit einer Tropfzeit von 5 sec eine Spannungsänderung von 60 V/sec, d. h. eine 30 Hz-Dreieckspannung mit 1 V Amplitude besonders günstig ist. Über derartige Untersuchungen an Cyclooctatetraen soll noch berichtet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1891—1892 (1960). Dept. Chemistry, Columbia Univ., New York, N. Y. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **75**, 1190 (1953). — [3] J. Amer. chem. Soc. **81**, 2654 (1959). K. Cruse

Zur Erhöhung der Nachweisgrenze bei der Wechselstrompolarographie an festen Elektroden haben D. E. Smith und W. H. Reinmuth[1] auf eine phasenselektive Methode hingewiesen, die in einer Ergänzung zur Methode von A. L. Juliard[2] besteht. Der Wechselstrom geringer Amplitude wird danach über einen phasenempfindlichen Detektor gesteuert, der es ermöglicht, bei Aufrechterhalten fast des gesamten Faradaystroms den Ladungsstrom zu eliminieren. Auf Grund vorläufiger Ergebnisse wird hervorgehoben, daß auf diese Weise eine 10^{-8} m Cadmiumlösung in 0,1 m KCl-Lösung noch auf 1% reproduzierbar analysiert werden kann und daß darüber hinaus auch noch bei einer Frequenz von 620 Hz in 10^{-3} m Cd-Lösung wegen Unterdrückung des Ladungsstroms gut ausgebildete Stufen erhalten werden können, was für kinetische Studien an schnellen Elektrodenreaktionen von Bedeutung ist. Ausführliche Angaben sollen noch veröffentlicht werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1892—1893 (1960). Havemeyer Hall, Columbia Univ., New York, N. Y. (USA). — [2] Nature (London) **183**, 1040 (1959); J. electroanal. Chem. **1**, 101 (1959); vgl. diese Z. **177**, 52 (1960). — Adams, R. N., D. E. Walker u. A. L. Juliard: Analyt. Chemistry **32**, 1526 (1960). K. Cruse

Untersuchung an einigen Lösungsmitteln zur Hochfrequenztitration schwacher Säuren. E. L. Grove und W. S. Jeffery[1] haben 6 Lösungsmittel verschiedener Basizität und Dielektrizitätskonstante auf ihre Eignung bei der Hochfrequenztitration schwacher Säuren mit dem Sargent-Oscillometer V und mit Kaliummethylat oder Tetrabutylammoniumhydroxid (beide in Benzol-Methanolgemisch 12:1) als Base untersucht. Titriert werden *Benzoesäure, 3,5-Dinitrobenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure* und *Ammoniumjodid* in Acetonitril, Dimethylformamid, Äthylendiamin, Pyridin, Butylamin und Piperidin, stets in der früher angegebenen Weise[2] und unter Stickstoff. Festgestellt wird, daß die Stärkeunterschiede der Säuren in den verschiedenen Lösungsmitteln an dem Anstieg der Meßanzeige mit der Konzentration gut ablesbar sind, daß diese Anstiege jedoch nicht von der Dielektrizitätskonstante oder von der Basizität des Lösungsmittels her gedeutet werden können, sondern stets Ausdruck des Zusammenwirkens beider Eigenschaften mit denen der gelösten Säure sind, was an Beispielen erörtert wird. Nach den Versuchen ist o-Nitrobenzoesäure in Dimethylformamid nicht titrierbar, in Pyridin nur 3,5-Dinitrobenzoesäure (mit Tetrabutylammoniumhydroxid), in Butylamin oder Piperidin keine der beiden Säuren.

[1] Talanta (London) **7**, 56—64 (1960). School of Chem., Univ., Alabama (USA). — [2] Ting, S. F., W. S. Jeffery u. E. L. Grove: Talanta (London) **3**, 240 (1959); vgl. diese Z. **183**, 445 (1961). K. Cruse

Über Säure-Base-Titrationen und jodometrische Bestimmungen mit dem Hochfrequenztitrimeter berichten E. Pungor und L. Balász[1]. Zur *Titration von Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure und Citronensäure* wird wegen der kleinen letzten Dissoziationskonstante dieser mehrwertigen Säuren 0,1 n Ammoniaklösung verwendet. Bei den zweiwertigen Säuren kann man anscheinend die beiden Wasserstoffionen getrennt titrieren, doch stimmen die beiden Äquivalenzpunkte stöchiometrisch nicht überein. Durch Zugabe von Alkohol wird die Dielektrizitätskonstante der Säuren erhöht, wodurch sich der erste Knickpunkt verschiebt. Praktisch werden aber die organischen Säuren bis zum letzten Endpunkt gemessen. Die Resultate sind dann genau. Bei der *Analyse von Carbonat-Hydrogencarbonat* titriert man zunächst mit 0,1 n Essigsäure und findet so den Carbonatgehalt; zur Bestimmung der Summe $CO_3^{2-} + HCO_3^-$ versetzt man einen zweiten Teil der Lösung mit überschüssiger 0,1 n Salzsäure, kocht und titriert die mit ausgekochtem Wasser ergänzte Lösung mit 0,1 n Natronlauge. Der Endpunkt ergibt sich auf der Titrationskurve als Schnittpunkt zweier Geraden. Für *jodometrische Bestimmungen* eignet sich die übliche Kaliumjodid enthaltende Jod-Meßlösung nicht, weil sich wegen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit schwer auswertbare Kurven ergeben. Es wird daher eine methanolische Jodlösung verwendet. Für die *Titration von Sulfit* säuert man 150 ml Lösung mit 4—5 ml 10%iger Essigsäure an und erhält so eine klare Titrationskurve. Arsen(III) kann in der schwach alkalischen Lösung bestimmt werden, die sich beim Mischen der 150 ml betragenden Versuchslösung mit 15 ml 0,1 n Ammoniaklösung ergibt: Antimon wird auch in alkalischer Lösung titriert; zwecks Verhinderung der Hydrolyse gibt man aber vorher Seignettesalz zu.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 11—14 (1961) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. Anorgan. Analyt. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Eine neue α-Scintillations-Zähltechnik mit hoher Zählausbeute und niedriger Nullrate wird von N. A. Hallden und J. H. Harley[1] vorgeschlagen. Der durch Aufbringen einer Schicht von Ag-aktiviertem ZnS-Pulver auf eine Seite einer dünnen Mylarfolie hergestellte Scintillator wird auf die in einem Nylonschälchen montierte α-aktive Substanz gelegt, so daß ein direkter Kontakt zwischen Scintillator und Meßpräparat erhalten wird. Mit einem Nylonring werden Substanz und Scintillator aufeinander befestigt; diese geschlossene Einheit bringt man direkt vor eine Multiplierröhre und zählt mit einer üblichen Meßanordnung. Für jedes Meßpräparat wird eine frische Scintillatorfolie verwandt, so daß Verseuchungen von einem Präparat zum anderen ausgeschlossen sind; die Folien lassen sich sehr gleichmäßig herstellen, was eine gute Reproduzierbarkeit der Zählausbeuten zur Folge hat. Der dichte Abschluß der einzelnen Einheiten ermöglicht ferner deren Aufbewahrung ohne die Gefahr einer Verseuchung der Umgebung durch Verstäuben. Für Meßpräparate von natürlichem Uran wird eine Zählausbeute von 47 ± 2% bei einer Nullrate von weniger als 1 Imp/Std erhalten. Die Dicke der Scintillatorschicht ist oberhalb 4 mg ZnS/cm² nur noch von geringem Einfluß auf die Zählausbeute; ebenso hat eine Variation der Teilchengröße des ZnS(Ag)-Pulvers zwischen 2,5 und 5 μ keine Änderung der Ausbeute zur Folge. Proben der fertigen Scintillatorfolien können von den Verff. bezogen werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1861—1863 (1960). Health and Safety Lab., U.S. Atomic Energy Com. New York (USA). K. H. Neeb

Die Möglichkeiten zur Bestimmung von Spurenmengen durch Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen werden von R. F. Coleman[1] diskutiert. Die Kosten für einen Cockcroft-Walton-Beschleuniger, der einen Deuteronenstrom von 10 mA bei einer Energie von 105 keV erzeugt (entsprechend einem 14,5 MeV-

Neutronenfluß von 10^{12} n · cm^{-2} · sec^{-1}) belaufen sich einschließlich Gebäude und Abschirmung auf etwa £ 20000. In einer ausführlichen Tabelle werden die möglichen Kernreaktionen von 14,5 MeV-Neutronen mit etwa 80 Elementen, die Wirkungsquerschnitte dieser Reaktionen, die erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten sowie mögliche Störungen angegeben.

[1] Analyst **86**, 39—44 (1961). UKAEA, Atomic Weapons Res. Establ., Aldermaston, Berks. (England). K. H. Neeb

Mit den physikalischen Grundlagen der stereoskopischen Mikroradiographie, ihren Vorteilen gegenüber der zweidimensionalen Radiographie und praktischen Anwendungen befaßt sich W. M. Williams[1]. Dieses schon vor 60 Jahren von C. T. Heycock und F. H. Neville[2] benutzte Verfahren ist später nur wenig angewandt und beschrieben worden. Während sich bei Verwendung zweidimensionaler Mikroradiographie Probendicken von 0,008 cm bei Stahl und 0,03 cm bei Magnesium grundsätzlich kaum überschreiten lassen, können dreidimensional bei den leichteren Elementen leicht Stärken bis 0,2 cm zugelassen werden. Zwischen den beiden für die Stereoskopie erforderlichen Aufnahmen werden Probe und photographische Platte zusammen um etwa 6° gedreht; die Stellung der Röntgenröhre bleibt unverändert. An Anwendungsbeispielen werden die *Bleiverteilung in Bronze*, *Nadeln von TiH_2 in Aluminium-Titan-Gußlegierungen* und *Kornstrukturen* einer gegossenen, gewalzten und bei 350° C rekristallisierten 95-5 *Zink-Zinn-Verbindung* und einer *Aluminium-Zinn-Verbindung* gebracht und mit Bildern für verschiedene Anregungsbedingungen belegt.

[1] Metallurgia (Manchester) **63**, 95—101 (1961). Formerly Dep. Metallurg. Engng., Univ. Toronto (Canada). — [2] Trans. Chem. Soc. (London) **73**, 714 (1898).
S. Eckhard

Über die Fällungen mit Oxin gibt J. I. Hoffman[1] einen kurzen Überblick. Da alle Oxinate bei $p_H < 1$ löslich sind, müssen die Fällungen in acetatgepufferter oder ammoniakalischer Lösung ausgeführt werden. Eine Anzahl von Trennungen läßt sich ermöglichen, z. B. Magnesium von den Alkalimetallen, Aluminium von verschiedenen anderen Metallen, Beryllium von Aluminium. Die Auswertung kann durch Wägen oder nach dem Lösen des Niederschlags in Salzsäure durch bromatometrische Titration erfolgen. Manche Oxinate lösen sich in organischen Lösungsmitteln, besonders Chloroform, und können dann colorimetrisch ermittelt werden.

[1] Chemist-Analyst **49**, 126 (1960). Nat. Bureau of Standards, Washington D. C. (USA). G. Denk

Die Bildung von Wasserstoffperoxid in Alkoholen ist nach C. E. Meloan und W. W. Brandt[1] die Ursache dafür, daß Benzohydroxamsäure-Chelate von Uran(VI), Vanadium(V) und Eisen(III) beim Extrahieren mit höheren Alkoholen zerstört werden, wenn diese nicht frisch destilliert waren. Verff. bestimmen *Spuren von Peroxid in 3-Methyl-1-butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol* und *Cyclohexanol*, indem sie den Alkohol mit dem gleichen Volumen einer angesäuerten Titansalzlösung (Perchlorsäure, p_H 1,1) schütteln und so das Peroxid extrahieren. Die Extinktion des gebildeten gelben Titanperoxidkomplexes wird mit einem Beckman-Spektralphotometer bei 370 nm gemessen. Die Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus ergaben ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen gebildetem Peroxid und zerstörtem Chelat von 1:1. Die Verff. verhindern die Peroxidbildung, indem sie die über KOH destillierten Alkohole mit Wasser sättigen und in Metallbehältern aufbewahren.

[1] Analyt. Chemistry **33**, 102—104 (1961). Dep. Chemistry, Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). H.-J. Drewitz

Über die Anwendung von Fluorescenz- und Chemilumineszenz-Indicatoren bei der chelometrischen Volumetrie. F. Bermejo, A. Badrinas und A. Prieto[1] geben eine Übersicht und Zusammenstellung der Fluorescenz- und Chemilumineszenz-Indicatoren, wobei sie für eine viel umfassendere Anwendung eintreten. Die metallfluorochromen Indicatoren (z.B. Calcein, Acetylhydrazon des Salicylaldehyds, 8-Hydroxy-chinolin-5-sulfonsäure und verschiedene Derivate des Fluoresceins) werden in Eigenschaften und Anwendung besprochen. *7-(2-Hydroxy-4-sulfonaphthylazo)-8-hdydroxychinolin* und analoge Verbindungen sowie *Bis-glycin-2,3-dichlorfluorescein* werden erstmals als metallfluorochrome Indicatoren für die chelometrische Titration von *Mg*, *Ca*, *Cu*, *Co*, *Ni*, *Fe*, *Cr*, *Zn*, *Cd* und V^{IV} genannt.

[1] Inform. Quím. analít. **14**, 151—170 (1960). Cátedra Quím. Analít. Fac. Ciencias, Univ. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

---

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Eine gaschromatographische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungsmethode entwickeln A. A. Duswalt und W. W. Brandt[1]. Die zu untersuchende Substanz wird in üblicher Weise im Sauerstoffstrom verbrannt. Das gebildete Kohlendioxid und der Wasserdampf werden durch ein mit Calciumcarbid (30—60 mesh) gefülltes Rohr geleitet, wobei Wasser in Acetylen konvertiert wird. In einer anschließenden Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, werden die Gase kondensiert und danach unter Durchleiten des als Trägergas dienenden Heliums wieder verdampft und in den Gaschromatographen eingespült. Die Trennung in der Kolonne (aktiviertes Silicagel von 25—60 mesh) und die Registrierung mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle ergibt typische Chromatogramme mit symmetrischen Peaks. Die Flächen unter den Kohlensäure- und Acetylenpeaks sind proportional den Gewichten an Kohlenstoff und Wasserstoff in der Analysensubstanz. Es werden eine Reihe von Substanzen untersucht, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff und/oder Stickstoff, Schwefel bzw. Chlor enthalten. Die Kohlenstoffwerte sind auf 0,5%, die Wasserstoffwerte auf 0,1% genau. Bei Verbrennung von Benzoesäure p. a. wird aus 12 Parallelversuchen eine Standardabweichung von 0,36% für Kohlenstoff und 0,058% für Wasserstoff ermittelt. Die Substanzeinwaage liegt zwischen 2 und 6 mg. Die Verbrennungsprodukte von Schwefel und Chlor müssen in der Verbrennungsapparatur absorbiert werden, weil sie ähnliche Retentionszeiten aufweisen wie Kohlendioxid; Stickstoffoxide stören nicht. Das Calciumcarbidrohr muß nach jeweils 3 Versuchen erneuert werden, weil das sich bildende Calciumhydroxid Wasser zurückhält. Weiterhin werden geringe Änderungen in der Empfindlichkeit festgestellt, die von Tag zu Tag wechselt. Es empfiehlt sich daher vor Beginn einer Analysenserie die Apparatur mit einer Standardsubstanz zu eichen. — Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 schematisch abgebildet. — *Bestimmung.* Das Verbrennungsrohr *D* wird auf 750° C aufgeheizt, dann werden die 3-Wegehähne so gestellt, daß eine Verbindung vom Verbrennungsrohr über die Kühlfalle *F* zur Vakuumpumpe besteht. Nun wird Helium über die Nebenleitung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/min in die Kolonne eingeleitet und der Detektorstrom eingeschaltet. Der Sauerstoffdruck wird auf 0,07 bis 0,14 kg/cm² und die Strömungsgeschwindigkeit auf 25 ml/min eingeregelt. Bei strömendem Sauerstoff wird mit Hilfe der Vakuumpumpe in der Kühlfalle ein Druck von 110 Torr eingestellt. Durch Betätigung des 3-Wegehahnes wird das Verbrennungrohr von der Kühlfalle getrennt und, nachdem sich der Normaldruck

eingestellt hat, wird die Substanz in das Verbrennungsrohr eingebracht. Nun wird der Hahn wieder geöffnet und für die Dauer von 8 min werden die Verbrennungsprodukte in der Kühlfalle kondensiert. Nach Schließen des Hahnes wird das Dewargefäß mit dem flüssigen Stickstoff entfernt, worauf Acetylen und Kohlendioxid rasch verdampfen. Sie werden mit Hilfe des Trägergases, das durch den

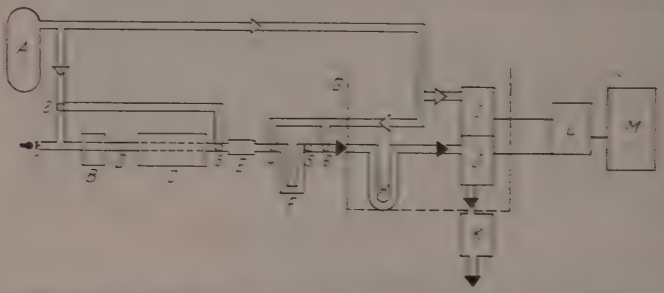

Abb. 1. Schema des C—H-Bestimmungsapparates nach Duswald u. Brandt. *A* Heliumvorrat; *B* Beweglicher Ofen; *C* Stationärer Ofen; *D* Verbrennungsrohr nach Unterzaucher; *E* Calciumcarbidrohr; *F* Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff; *G* Ölbad (Thermostat); *H* Silicagelsäule; *I* Referenzzelle; *J* Meßzelle; *I* + *J* = Gow-Mac Wärmeleitfähigkeitszellen; *K* Rotameter; *L* Brückenschaltung; *M* Schreiber; *1—6* Dreiwegehähne

ersten 3-Wegehahn in die Kühlfalle geleitet wird, über den zweiten 3-Wegehahn in den Chromatographen gespült. Sobald der Sauerstoffpeak im Chromatogramm erscheint, wird der Trägergasstrom wieder umgeleitet und der Verbrennungs- und Kühlfallenteil können für die nächste Analyse vorbereitet werden.

O. E. Sundberg und C. Maresch[2] empfehlen ein ganz ähnliches *gaschromatographisches Verfahren der C—H-Bestimmung*. Es ist ebenso wie das obige Verfahren im Original ausführlich beschrieben. Auch hier wird die zu untersuchende Substanz in Gegenwart von Kupferoxid als Oxydationsmittel in einer Heliumatmosphäre verbrannt. Das Verbrennungswasser wird mit Calciumcarbid zu Acetylen umgesetzt und dieses zusammen mit dem Kohlendioxid in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle kondensiert. Mit Helium als Trägergas werden Kohlensäure und Acetylen an einer Silicagelsäule getrennt. Unter Verwendung von Benzoesäure p. a. werden Eichkurven aufgestellt. An Hand verschiedener Substanzen wird die Genauigkeit der Verbrennungsmethode als solcher ermittelt, wobei die Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in der üblichen Weise gravimetrisch erfolgt. Die gefundenen Werte stimmen mit den theoretischen befriedigend überein. Am Beispiel der Benzoesäure wird die Reproduzierbarkeit der Werte für die gesamte Bestimmungsmethode nachgewiesen. Der mittlere Fehler für den Kohlenstoffwert wird mit $\pm$ 0,54% für den Wasserstoffwert mit $\pm$ 0,21% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 272—274 (1960). Dept. Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind. USA. — [2] Analyt. Chemistry **32**, 274—277 (1960). Res. Lab., American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). O. Abel

Über eine C—H-Bestimmung in fluorhaltigen Verbindungen berichtet P. R. Wood[1]. Die Probe wird im leeren Rohr nach R. Belcher und G. Ingram[2] verbrannt. Als Absorptionsschicht für das entstehende Siliciumtetrafluorid wird Natriumfluorid verwendet, das auf 270° C erhitzt wird. Um eine Verunreinigung des Verbrennungsrohres zu vermeiden, wird das Natriumfluorid in einem eigenen Glas-

rohr hinter dem Verbrennungsrohr angebracht (Außendurchmesser: 11 mm, Länge: 190 mm). Man beschickt das Röhrchen mit einer Platinspirale, einer 5 mm-Schicht Silberwolle und einer 120 mm-Schicht Natriumfluorid (Korngröße 10—14 mesh).

[1] Analyst **85**, 764—765 (1960). Pfizer Ltd., Richborough bei Sandwich, Kent (England). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52). G. Kainz

Zur Mikrobestimmung von Arsen in organischen Verbindungen verbrennt T. Onoe[1] die Probe in einem leeren Rohr bei 750—800° C. Das dabei entstehende As_2O_3 wird in einem Filterröhrchen aus Quarz kondensiert und gewogen. Die Apparatur ist in Abb. 1 abgebildet. Das Verbrennungsrohr besitzt 2 seitliche

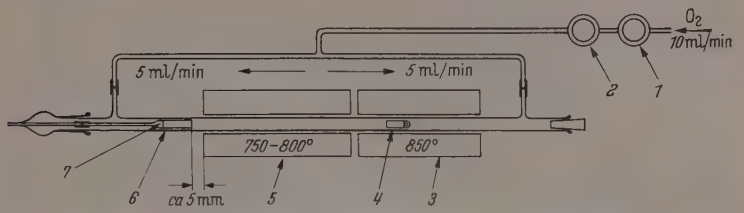

Abb. 1. Apparatur zur Mikrobestimmung von Arsen nach Onoe. *1* Strömungsmesser; *2* Wäscher; *3* Wanderbrenner; *4* Quarzschiffchen; *5* Langofen; *6* Filterröhrchen; *7* Quarzwolle

Ansätze, durch die einerseits von vorne (zur Verbrennung der organischen Probe), andererseits von rückwärts (entlang des Filterröhrchens) Sauerstoff eingeleitet wird. Der von rückwärts kommende Sauerstoff strömt am Filterröhrchen vorbei und verläßt ebenfalls über die Sinterplatte das Verbrennungsrohr. Auf diese Weise wird erreicht, daß sich das bei der Verbrennung gebildete As_2O_3 nur im Filterröhrchen ansammelt.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1024—1027 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takamine Lab., Sankyo Co., Ltd., Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo (Japan). G. Kainz

Sauerstoff in organischen Verbindungen bestimmen N. E. Gelman, Ven-Yun Van und I. I. Brjuškova[1] *direkt konduktometrisch*, indem sie das in üblicher Weise durch Pyrolyse und Konvertierung[2] entstandene CO_2 in Natronlauge einleiten und die Änderung der Leitfähigkeit verfolgen. Das Verfahren eignet sich zur Mikroanalyse. Der maximale Fehler beträgt $\pm 0{,}3\%$. Stickstoff und Halogene (außer Fluor) stören nicht. Bei serienmäßigen Bestimmungen (2 parallele Apparaturen) dauert eine Analyse 20—25 min. Die Besonderheit der Apparatur ist die von den Verff. für die Elementaranalyse entwickelte Leitfähigkeitsmeßzelle[2], die mit 30—35 ml/min durchströmt werden kann. Die Apparatur besteht aus der Vorreinigung des Inertgases (Trockenturm, Ofen mit platiniertem Ruß, 900° C, Kohlenmonoxid-Konverter gefüllt mit CuO, 300° C, zwei CO_2-Absorptionsröhrchen), dem automatisch arbeitenden Pyrolyse-Ofen (platinierter Ruß, 900° C), einem Absorptionsröhrchen für die sauren Bestandteile im Gas (gefüllt mit Ascarit), der CO-Konvertierung (CuO, 300° C) und der Leitfähigkeitsmeßzelle mit Meßvorrichtung.

[1] Zavodskaja Laborat. **27**, 24—28 (1961) [Russisch]. Inst. f. org. Verbindungen der Elemente, Akad. Wiss. USSR. — [2] Gelman, N. E., u. Ven-Yun Van: Ž. anal. Chim. **15**, 487 (1960); vgl. diese Z. **180**, 448 (1961). H.-J. Drewitz

Über die Anwendung der Sauerstoffkolbenmethode bei S-haltigen Substanzen berichten C. VICKERS und J. V. WILKINSON[1]. Die alkalimetrische Titration der entstehenden Schwefelsäure läßt sich nur dann anwenden, wenn bei der Verbrennung keine anderen sauren oder basischen Verbrennungsprodukte entstehen. Die Titration der Schwefelsäure mit Bariumperchlorat (J. S. FRITZ und S. S. YAMAMURA[2]) ergab bei N-freien Verbindungen befriedigende Resultate; bei N-haltigen Verbindungen lagen die Ergebnisse um etwa 1% zu hoch. — *Arbeitsweise. a) Alkalimetrische Titration.* Die Probe wird in üblicher Weise nach W. SCHÖNIGER[3] verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden in 15 ml Wasser, das 1 ml Perhydrol enthält, absorbiert (Absorptionsdauer: 5 min). Dann kocht man die Lösung 10 min, um den Überschuß an Perhydrol zu zerstören. Man titriert mit 0,05 n oder 0,02 n Natronlauge gegen Methylrot. — *b) Titration mit Bariumperchlorat* (vgl. H. WAGNER[4]). Die Verbrennungsprodukte werden wie oben absorbiert. Dann wäscht man den Stopfen und das Platindrahtnetz mit 60 ml methanolvergälltem Alkohol ab, gibt 2 Tr. einer 0,2%igen Lösung von Thoron in Wasser sowie 2 Tr. einer 0,0125%igen Lösung von Methylenblau in Wasser hinzu und titriert mit 0,02 m oder 0,01 m Bariumperchloratlösung von Gelb auf Rosa.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **13**, 72—74 (1961). Anal. Develop. Group, Standards Dep., Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham (England). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955); vgl. diese Z. **154**, 283 (1957). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 869; vgl. diese Z. **154**, 158 (1957). — [4] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 19; vgl. diese Z. **158**, 439 (1957). G. KAINZ

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Trennung einiger leichter Kohlenwasserstoffe durch Adsorptions-Gaschromatographie beschreiben T. A. MCKENNA jr. und JOHN A. IDLEMAN[1]. Die Verff. verwenden das Perkin-Elmer-Modell 154 B und einen 2 mV-Schreiber. Um die ungesätt. C_4-Kohlenwasserstoffe aufzutrennen, benutzen sie zwei hintereinandergeschaltete Säulen mit verschiedenen Füllungen (Kieselgel und aktiviertes Aluminiumoxid). Zwischen Säulen und Probeneinlaß befindet sich ein Röhrchen mit Ascaritfüllung (9 g, 8—20 mesh) zur Absorption von CO_2 und H_2O. Am Gasauslaß der Detektorzelle befindet sich ein Röhrchen mit „Indicating Drierite" (8 mesh). Damit kann man die Eluierung des Wassers aus der frisch gefüllten Säule (100° C, 24 Std) verfolgen. Zur Herstellung der Säulen wird die 60—80 mesh-Siebfraktion von aktiviertem Aluminiumoxid (Alcoa-Grade F-10) und Kieselgel (Davison Grade 62) mit Wasser gewaschen und ausgeheizt, das Aluminiumoxid bei 110° C über Nacht, das Kieselgel bei 310° C 1 Std lang. Die Säulen bestehen aus Kupferrohr (äußerer ⌀ 6 mm), sind je 3 m lang und nehmen etwa 22 g Kieselgel bzw. 52 g Aluminiumoxid auf. Man kann auch eine einzige 6 m-Säule nacheinander mit den beiden Adsorbentien füllen. In jedem Falle soll die Probe erst durch das Kieselgel und dann durch das Aluminiumoxid wandern. Ein Testgemisch aus 16 Komponenten (gesätt. und ungesätt. C_1—C_4-Kohlenwasserstoffe und 2,2-Dimethylpropan) konnte auf diese Weise bei 91° C Säulentemperatur und einem Heliumstrom von 100—200 ml/min befriedigend aufgetrennt werden. Das gleiche leistet nach den Angaben der Verff. eine 9 m-Säule, gefüllt mit aktiviertem Aluminiumoxid, das mit 20,8 Gew.-% Propylencarbonat getränkt ist, bei einer Arbeitstemperatur von nur 26° C. Polymerisationen der ungesätt. Komponenten am Säulenmaterial erwiesen sich auch bei 100° C als unbedeutend.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1299—1301 (1960). Firestone Synthetic Rubber and Latex Co., Orange, Tex. (USA). H.-J. DREWITZ

Die Bestimmung von 1,3-Chlorbrompropan neben dem isomeren 1,2-Chlorpropan gelingt nach Mitteilung von I. Krasznai und Z. Tóth[1] auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens der beiden Verbindungen gegenüber acetonischer Natriumjodidlösung. 1,3-Chlorbrompropan gibt mit acetonischer Natriumjodidlösung bei 22—26° C nach 14—16 Std einen Niederschlag, der durchschnittlich 2,82% Natriumjodid, 0,48% Natriumchlorid und 96,43% Natriumbromid enthält und der sich, nach Volhard titriert, wie nahezu reines 99,48%iges Natriumbromid verhält. Das Gewicht des Niederschlages entspricht dem NaBr-Gewicht, welches aus dem 1,3-Chlorbrompropan bei quantitativem Brom-Jod-Austausch entstehen würde. Das 1,2-Isomere liefert unter denselben Bedingungen nur eine sehr geringe Natriumbromid-Ausscheidung und die Lösung wird von ausgeschiedenem Jod braun. So ist die quantitative Bestimmung des 1,3-Isomers mit einer Genauigkeit von $\pm 1{,}7\%$ möglich. — *Ausführung.* Ein 100 ml-Meßkolben wird mit etwa 50 ml wasserfreiem Aceton beschickt, genau gewogen und nach Zugabe von 1,1—1,2 ml Chlorbrompropan wieder genau gewogen. Nun füllt man mit wasserfreiem Aceton zur Marke auf. Zur Analyse entnimmt man 20 ml Lösung, vermischt in einem Jodzahlkolben mit 20 ml 15%iger acetonischer Natriumjodidlösung und läßt vor Licht geschützt 14—16 Std bei 22—26° C stehen. Der Niederschlag wird auf ein Glasfilter 3 G4 gesammelt, viermal mit insgesamt 40 ml Aceton so gewaschen, daß das auf dem Filter kristallisierte Natriumjodid gelöst wird. Der Niederschlag und der Jodzahlkolben werden $^1/_2$ Std bei 105° C getrocknet; man löst dann den Niederschlag in 200 ml Wasser, setzt 30 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu und titriert nach Volhard. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 15,75 mg 1,3-Chlorbrompropan.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 36—40 (1961) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Egyesült Gyógyszer-és Tápszergyár, Budapest (Ungarn). J. Plank

Zur analytischen Verfolgung der Rektifizierung von Isopren, dessen Reinheit für Synthesen wichtig ist, haben Z. Dolejšek, O. Grubner, V. Hanuš, I. Kössler, B. Matyska und J. Vodehnal[1] die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, die Massenspektrometrie und die IR-Spektrometrie mit der analytischen Destillation kombiniert. Zur Verfügung standen zwei Isoprenproben, eine mit relativ hohem (96%) und die andere mit relativ niedrigem (13%) Gehalt an der Hauptkomponente. Die Reinigung erfolgte durch Schütteln mit 5%igen Lösungen von Natronlauge, Natriumsulfit, Cadmiumacetat, Ammoniumacetat, dann erneut mit Natronlauge und zum Schluß mit Wasser; die erhaltene Flüssigkeit wurde anschließend mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entwässert und unmittelbar vor der Destillation mit Molekularsieb Linde 5 A getrocknet. Die einzelnen Destillationsvorgänge (übliche und azeotrope Destillationen unter Zugabe von Methanol bzw. Aceton als Schleppmittel) wurden an einer Labor-Destillationsanlage[2] ausgeführt. – Die benutzten Säulen hatten eine Trennwirksamkeit von 15—100 theoretischen Böden. — In den so vorbereiteten Proben wurden *massenspektrometrisch* (mit dem zu analytischen Zwekken zugerichteten Apparat von Nier-Typ; Ionenverteilung bei konstanter Beschleunigungsspannung registriert) als Hauptverunreinigungen *Butene* und *Pentene* mit Spuren von C_6H_{10} und C_6H_{12} erkannt. *Gaschromatographische Untersuchungen* (Säule 7,5 m, Innendurchmesser nach je 2,5 m Länge 10, 8 und 6 mm; Säulenfüllung 10 Gew.-% Äthylester der Cyclopentanoncarbonsäure bzw. 10 Gew.-% Apiezon M an Kieselgur 0,3—0,5 mm; Säulentemperatur 54° C; Trägergas Wasserstoff 1—3 cm/sec; Wärmeleitfähigkeitsdetektor) ergaben die Zahl der Begleitkomponenten. Durch *analytische Destillation* wurden dann Fraktionen mit angereichertem Gehalt an jedem dieser Begleitstoffe vorbereitet. Die eigentliche Identifizierung der Substanzen erfolgte durch *IR-Spektrometrie* (Apparat Zeiss

UR 10 mit NaCl- bzw. LiF-Prismen). Im ganzen wurden *neben dem Isopren* folgende Stoffe sicher nachgewiesen: *Isobutylen, Buten-1, Buten-2; 3-Methylbuten-1; 2-Methylbuten-1* und *2-Methylbuten-2*. — Bei der *quantitativen Analyse* werden massenspektrometrisch die Gesamtmengen an Butenen und Pentenen bis herab zu Gehalten von 10^{-2} % ermittelt. Die Gaschromatographie gestattet die Bestimmung einzelner isomerer Butene und Pentene bei Gehalten von 10^{-1} %.

[1] Chem. Prům ysl. **10**, 571—576 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. physik. Chem., Akad. Wiss., Prag (ČSSR). — [2] Kössler, I., u. J. Vodehnal: Chem. Prům ysl. **7**, 292 (1957). M. Hřivnáč

Die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Fettalkoholen beschreiben W. E. Link und R. A. Morrissette[1]. Sie führen diese Untersuchungen in derselben Weise wie früher bei den Aminen durch[2]. Das Adsorbens ist wie dort Chromosorb W, das mit Alkali behandelt und mit Apiezon L im Verhältnis 5:1 imprägniert wird. Vor Gebrauch wird das Kolonnenfüllmaterial einige Stunden im Vakuum auf 80° C erhitzt. Die gaschromatographische Apparatur ist schon früher[3] ausführlich beschrieben worden. Die Kolonne ist 90 cm lang (0,6 cm ⌀) und wird vor der Analyse mehrere Stunden bei 220° C mit Helium gespült. Die Trennungen werden bei 230° C und 70 ml/min sowie 180° C und 63 ml/min durchgeführt. Die Probengröße beträgt 0,0015—0,004 ml. Die relativen Detektorausschläge der C_8—C_{18}-Alkohole, bezogen auf Hexadecanol, zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die Korrekturfaktoren für die einzelnen Alkohole sind im Original angegeben und betragen 0,945—1,210, abnehmend mit steigender Kettenlänge. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ausführlich diskutiert. Sie entsprechen den bei Aminen gefundenen.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 668—671 (1960). Archer-Daniels-Midland Comp., Minneapolis, Minn. (USA). — [2] Link, W. E., R. A. Morrissette, R. A. Cooper u. C. F. Smullin: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 364 (1960); vgl. diese Z. **180**, 128 (1961). — [3] Link, W. E., H. M. Hickman u. R. A. Morrissette: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 20, 300 (1959); vgl. diese Z. **171**, 316 (1959/60); **174**, 307 (1960). Margot Zimmermann

Eine einfache titrimetrische Methode für die Bestimmung von aliphatischen Thiolen beschreibt B. Saville[1]. Die Thiole werden mit Silbernitrat in wäßrigem Pyridin umgesetzt. Das gebildete Pyridiniumnitrat wird alkalimetrisch titriert. — *Ausführung.* Zu 15 ml reinem Pyridin in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man genau 1—1,8 mMol Thiol. Dann fügt man nach und nach 5 ml 0,4 m wäßrige Silbernitratlösung zu, verschließt die Flasche und läßt 5 min stehen. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und 3—4 Tr. Phenolphthalein-Indicatorlösung wird mit 0,1 n Natronlauge auf schwach Rosa titriert.

[1] Analyst **86**, 29—32 (1961). The British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts (England). A. Niemann

2,4-Dinitrophenylderivate von Aminen lassen sich nach A. M. Asatoor[1] papierchromatographisch auftrennen, wenn man das Papier mit Silicon bzw. Paraffin vorbehandelt. Man kann auch acetyliertes oder benzoyliertes Papier verwenden. Die Lokalisierung der aufgetrennten Substanzflecken erfolgt im UV-Licht. — Die *Darstellung der DNP-Derivate* erfolgt nach W. Grassmann, H. Hörmann und H. Endres[2]; lediglich das *DNP-Tryptamin* wird wie folgt hergestellt: 30 mg Tryptaminhydrochlorid werden mit 50 ml $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer (p_H 10) und mit 1 ml einer 3%igen Lösung von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol vermischt. Man erhitzt 20 min auf 60° C und fügt dann 20 ml 0,2 n Natronlauge in 60%igem

Dioxan hinzu. Nachdem man noch 1 Std erhitzt hat, füllt man mit Wasser auf 200 ml auf und extrahiert das DNP-Tryptamin mit Chloroform. Der Extrakt wird nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Äthanol umgelöst. — *Vorbehandlung des Papiers. a) Silicon-behandeltes Papier.* Whatman-Papier Nr. 1 (17 × 56 cm) wird in einer flachen Schale mit einer 5%igen Lösung von Silicon (M. S. 1107) in Cyclohexan getränkt. Das imprägnierte Papier wird dann zwischen Filterpapier abgepreßt und 1 Std bei 110° C getrocknet. — *b) Paraffin-behandeltes Papier.* Whatman-Papier Nr. 3 M M (17 × 56 cm) wird in eine Schale gebracht, die eine 10%ige Lösung von Paraffin in Petroläther enthält. Das Papier wird sodann an der Luft getrocknet. — *c) Acetyliertes Papier.* Die Darstellung erfolgt nach der Methode von J. W. H. Zijp[3]. — *d) Benzoyliertes Papier*: wird nach F. Micheel und P. Albers[4] hergestellt. — *Chromatographische Trennung.* Diese erfolgt nach der absteigenden Technik. Als mobile Phase dient die obere Schicht von Chloroform-Methanol-Wasser (10:10:6). Bei paraffin-behandeltem Papier wird die obere Phase von Chloroform-Methanol-Wasser-Paraffin (10:10:6:4) verwendet. Die untere Phase wird in den Tank des Chromatographiegefäßes gegeben. Bei silicon-behandeltem Papier beträgt die Laufzeit 16 Std, bei paraffin-behandeltem Papier 18 Std, bei acetyliertem Papier 24 Std und bei benzoyliertem Papier 64 Std.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 144—152 (1960). Dept. Chem. Pathology, Postgraduate School, London (England). — [2] Chem. Ber. **86**, 1477 (1953); vgl. diese Z. **146**, 318 (1955). — [3] Chem. Weekbl. **51**, 547 (1955); vgl. diese Z. **150**, 427 (1956). — [4] Chem. Ber. **89**, 140 (1956); vgl. diese Z. **157**, 205 (1957). G. Kainz

Über eine enzymatische Mikrobestimmung der primären Aminogruppe berichten T. S. Ma und R. Breyer[1]. Eine größere Zahl von D-α-Aminosäuren wird durch D-Aminosäure-Oxydase in die entsprechenden Iminosäuren überführt. Diese werden zur Ketosäure hydrolysiert, und das freigesetzte Ammoniak kann durch Destillation abgetrennt und titriert werden. — *Ausführung.* 3—8 mg einer Aminosäureprobe (entsprechend etwa 0,5 mg Stickstoff) werden in einem 30 ml-Kjeldahl-Kolben mit der 10fachen Menge D-Aminosäure-Oxydase (Nutritional Biochem. Corp.), 5 ml Pyrophosphatpuffer von p_H 8,3 (siehe unten) und 0,5 ml Katalase (Biochem. Divis., Armour Co.) versetzt. Die Flasche wird mit einer Aluminiumfolie verschlossen, 60—90 min bei 35—37,5° C gehalten und alle 10 min sanft geschüttelt. Anschließend wird das gesamte Reaktionsgemisch in eine modifizierte Parnass-Wagner-Apparatur übergeführt und mit Borax-Carbonatlösung (10 g Kaliumcarbonat + 50 g Borax + Wasser auf 1 Liter) destilliert. Das übergehende Ammoniak wird in 2%iger Borsäure aufgefangen und mit 0,01 n-Salzsäure gegen einen Mischindicator (siehe unten) titriert. Glycin, Lysin, Histidin und Diaminopimelinsäure reagieren nicht, Prolin, Glutaminsäure, Serin und Threonin geben zu niedrige Werte. Die Bestimmung der anderen geprüften Aminosäuren wird durch einen großen Überschuß der L-Isomeren nicht gestört. Der relative Fehler beträgt etwa ± 5%. — *Pyrophosphatpuffer.* Man mischt 8 ml 1 n Salzsäure mit 100 ml 2 m Natriumpyrophosphatlösung. — *Mischindicator.* Man mischt 10 ml 0,1%iger Bromkresolgrünlösung in 95%igem Äthanol mit 2 ml 0,1%iger äthanolischer Methylrotlösung.

[1] Microchemic. J. **4**, 481—489 (1960). Dept. Chem., Brooklyn Coll., Brooklyn N. Y. (USA). A. Niemann

Eine Vorprüfung auf Verbindungen, die beim Erhitzen Wasser bzw. Ammoniak abspalten, wird von F. Feigl und J. R. Amaral[1] beschrieben. Hierzu wird die Probe *mit Thiobarbitursäure* (I) oder *Thio-Michlers Keton* (II) auf etwa 180° C erhitzt. Bei Wasser- oder Ammoniakabspaltung entsteht Schwefelwasserstoff,

der mit Bleiacetatpapier nachgewiesen wird. Folgende Verbindungsklassen sprechen positiv an: *Dicarbonsäuren*, aliphat. *Hydroxycarbonsäuren*, *Aldoxime*, *Säureamide*, prim. aliphat. *Amine*, *Aminosäuren*, *Harnstoff* und *Guanidin* sowie *Derivate von Harnstoff und Guanidin* mit freier NH_2-Gruppe. — *Arbeitsweise.* Die Probe oder deren Lösung in Wasser, Alkohol usw. wird in einer Mikroeprouvette mit etwas fester Thiobarbitursäure und 1—2 Tr. Alkohol oder Benzol versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Eprouvette in ein auf 110° C erhitztes Glycerinbad gebracht und auf 180° C erhitzt. Bei Vorliegen von Wasser bzw. Ammoniak abspaltenden Verbindungen erhält man mit Bleiacetatpapier innerhalb weniger Minuten eine Schwarzfärbung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 816—820. Lab. Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien). G. Kainz

Zur Bestimmung von Phosphoniumsalzen und Phosphormethylenverbindungen des Typs $R_3P{=}CH{-}COR'$ (englisch: Phosphoranes) verwenden S. T. Ross und D. B. Denney[1] die Titration mit Perchlorsäure in Eisessig. — *Arbeitsweise für Phosphoniumsalz.* Etwa 0,15 mMol werden in 15 ml Eisessig gelöst, dann werden 0,1 g Quecksilberacetat und 3 Tr. 1%ige Kristallviolettlösung in Eisessig zugegeben. Das freigesetzte Acetat wird mit 0,02 n Perchlorsäure (in Eisessig, gegen Kaliumhydrogenphthalat eingestellt) bis zum grünen Endpunkt titriert. Das Ergebnis einer Blindbestimmung wird vom erhaltenen Wert abgezogen. Die Phosphormethylenverbindungen werden wie die Phosphoniumsalze bestimmt, jedoch ohne Zugabe von Quecksilberacetat. Die Titration von Triphenylphosphin führt zu einem ungenauen Endpunkt, Triphenylphosphinoxid kann nicht titriert werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**. 1896 (1960). School of Chem., Rutgers, State Univ., New Brunswick, N. J. (USA). R. Hönigschmid-Grossich

Zur volumetrischen Bestimmung von organischen Phosphorsäurehalogeniden und Pyroesterverbindungen benutzen S. Sass, I. Master, P. M. Davis und N. Beitsch[1] eine alkalische *Peroxidlösung* und titrieren das unverbrauchte Peroxid jodometrisch zurück. Die Reaktion beruht auf der Bildung einer Phosphorpersäure, die spontan in Säure und Sauerstoff zerfällt. Das Verfahren eignet sich zur Halbmikro- und Makroanalyse von organischen Phosphorsäurefluoriden, -chloriden und Pyroesterverbindungen. Die Genauigkeit beträgt 1%. — *Analysenvorschrift. 1. Fluoride und Pyrophosphonate.* Man wägt eine Probe von 0,18—0,24 g in eine Glasampulle, überführt in einen 100 ml-Meßkolben mit 20 ml 50%igem 2-Propanol, zertrümmert die Ampulle mit einem Glasstab und füllt mit 50%igem 2-Propanol auf 100 ml auf. 20 ml dieser Lösung werden in einem Jodtitrationskolben mit 50 ml Peroxidreagenslösung (siehe unten) unter Schütteln versetzt; nach 2—4 min fügt man 30 ml Wasser, 10 ml 18 n Schwefelsäure sowie 3 g Kaliumjodid hinzu und titriert nach 10 min mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung. In einer Parallelbestimmung ermittelt man den Blindwert, der bei der Rechnung zu berücksichtigen ist. — *2. Alkylphosphon- und Dialkylphosphorchloride* (Fluorisierung). Man wägt eine 2,000 g-Probe des Chlorids in eine austarierte Polyäthylenflasche, welche 15 ml einer 5%igen Lösung von Fluorwasserstoff in wasserfreiem Äthylacetat enthält, schüttelt, läßt 30 min stehen und entnimmt davon 0,500—1,500 g in eine Glasampulle. Diese wird in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen übergeführt, welcher 50 ml einer 50%igen 2-Propanollösung enthält. Die Weiterverarbeitung erfolgt entsprechend 1. — *3. Pyrophosphorsäureester als Verunreinigung in den Chloriden.* Man wägt eine Probe von 0,0800—0,1200 g in eine Glasampulle, legt sie in ein Teflon- oder Glasbecherchen mit 2 ml einer 50%igen 2-Propanollösung. Mit einer langen Zange bringt man das Becherchen in den trockenen Teil eines schräggestellten 500 ml-Jodkolbens, welcher 50 ml Peroxidreagens (siehe

unten) enthält, stellt den Kolben senkrecht, zertrümmert die Ampulle und mischt den Inhalt des Bechers mit dem Glasstab. Nach 1 min spült man den Glasstab mit Wasser ab, mischt Kolben- und Becherinhalt durch lebhaftes Schütteln und arbeitet weiter wie bei 1 beschrieben. Der ermittelte Gehalt an Verunreinigungen ist bei 2 (Fluorisierung) zu berücksichtigen. — *Peroxidreagens.* Man löst 8,5—9,0 g $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ und 5,68 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in 500 ml Wasser, versetzt mit 12 ml 10%iger Natronlauge (p_H 10) und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Die Lösung ist etwa 3 Tage lang haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 285—287 (1960). Chem. Res. Div., Chem. Warfare Lab., Army Chem. Center, Md. (USA). H.-J. Drewitz

Zur Analyse von Paraformaldehyd depolymerisieren S. Chwaliński und W. Skorupski[1] mit verd. Schwefelsäure (1:1) und bestimmen das Monomere nach der Hydroxylaminmethode. Die Genauigkeit entspricht dabei dem jodometrischen Verfahren, die Gegenwart von Trimethylolnitromethan stört nicht, die Depolymerisationszeit beträgt etwa 35 min, eine Verfärbung der Probe durch die Schwefelsäure tritt nicht auf. — *Analysenvorschrift.* Zur Bestimmung des freien Formaldehyds mischt man die zu untersuchende Probe (etwa 0,1 g) mit 10 ml Wasser in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen und neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau (Lösung *A*). In einen zweiten 300 ml-Erlenmeyer mit Schliffstopfen gibt man 25 ml 0,5 n Hydroxylaminhydrochloridlösung sowie 5 Tr. Bromphenolblaulösung und neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge (Lösung *B*). Zur Lösung *A* gießt man Lösung *B*, läßt 15 min stehen und titriert die gebildete Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge. — Um die Gesamtmenge Formaldehyd zu ermitteln, löst man 0,1 g der Probe in 10 ml Schwefelsäure entsprechender Konzentration (z.B. 1:1; im Falle der Anwesenheit säureempfindlicher Beimengungen empfiehlt sich stärkere Verdünnung, doch löst sich die Probe dann langsamer). Nachdem die Lösung klar geworden ist, neutralisiert man mit 1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau und verfährt weiter, wie oben beschrieben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 1005—1009 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrstuhl Chem. II des Polytechnikums Warschau (Polen). H.-J. Drewitz

Papierchromatographische Untersuchung von säurebehandeltem Sedoheptulosan. Um widersprechende Untersuchungsbefunde in der Literatur zu klären, untersuchten A. Bevenue und K. T. Williams[1] den aus Sedum spec. erhaltenen Zucker Sedoheptulose bzw. das kristallisierbare Anhydrid Sedoheptulosan nach Einwirkung verschiedener Säurekonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen. Auch die Zeitdauer der Einwirkung wurde variiert. Die Spaltprodukte wurden papierchromatographisch auf verschiedenen Papieren und mit verschiedenen Laufmitteln entwickelt und nach Wärmeeinwirkung mit Orcin sichtbar gemacht. Es wurden 4 verschiedene Chromatogrammflecke isoliert, die als Sedoheptulose (D-Altro-heptulose), Sedoheptulosan (2,7-Anhydro-β-D-altro-heptulopyranose), sein Anhydrid (2,7-Anhydro-β-D-altro-heptulofuranose) und als 5-(1,2-Dihydroxyäthyl)-2-furaldehyd erkannt wurden. Mannoheptulose erscheint zur gleichen Zeit wie Sedoheptulose auf dem Chromatogramm. Diese kann aber von Sedoheptulose und Sedoheptulosan auf Eaton & Dikeman-Papier Nr. 4 und 5 mit dem Laufmittel Äthylacetat-Pyridin-Wasser (8:2:1) getrennt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 391—395 (1960). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). B. Rossmann

Den fluorimetrischen Nachweis von 3,4-Benzpyren führen B. Muel und G. Lacroix[1] in n-Octan bei —190° C durch (Methodik vgl.[2]). Die gute Differenzierung des Spektrums (etwa 60 Linien) ermöglicht es, Mengen bis zu 10^{-10} g/ml

mit einer Genauigkeit von 10% zu erfassen. Die Methode wird zur *Untersuchung von Zigarettenrauch und -papier, Alkoholdestillaten und Wasser* angewendet.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 2139—2147. Lab. Pasteur, Inst. de Radium, Paris (Frankreich). — [2] Muel, B., u. M. Hubert-Habart: J. Chim. physique **55**, 377 (1958). Ursula Baumann

Über eine neue Methode zur Bestimmung von Diazinon berichten A. Irudayasamy und A. R. Natarajan[1]. Ein aliquoter Teil eines Probenextraktes, der 5 bis 50 μg des Insecticides enthält, wird chromatographisch oder anderweitig gereinigt, nitriert und extrahiert. Das rote Reaktionsprodukt der Nitroverbindung mit Methyläthylketon in Gegenwart von starkem Alkali wird bei 502 nm ausgewertet. Es lassen sich noch 5 μg Diazinon nachweisen. Schwefel und Fungicide vom Thiocarbaminattyp, Arsen, Kieselsäure und Phosphate, die bei anderen Methoden stören, sind hier ohne Einfluß. Andere Verbindungen (Di- oder Polynitroderivate), die stören könnten, lassen sich vor der Nitrierung abtrennen. Einzelheiten sollen anderweitig veröffentlicht werden.

[1] Current Sci. **29**, 471—472 (1960). State Forensic Sci. Lab., Madras-3 (Indien). E. Müller, Würzburg

Die quantitative Bestimmung von Hydrochinonen und Chinonen führen H. Wachsmuth und R. Denissen[1] durch, indem sie die Substanzen mit Acetylaceton umsetzen und die im ammoniakalischen Medium auftretende blaue Färbung colorimetrisch messen. Bestimmt werden *Hydrochinon, Arbutin* (Glykohydrochinon), *Toluhydrochinon, Gentisinsäure* (2,5-Dihydroxybenzoesäure), *Homogentisinsäure* (2,5-Dihydroxyphenylessigsäure), *Benzochinon, 1,4-Naphthochinon* und *2-Methyl-1,4-naphthochinon*. — *Arbeitsweise. 1. Hydrochinon.* Man löst die Probe in Salzsäure und gibt zu 0,4 ml der Lösung 0,1 ml 25%ige Zinkchloridlösung und 0,05 ml Acetylaceton. Man schüttelt, setzt 3 ml konz. Ammoniak zu, schüttelt 1 min lebhaft, bringt das Volumen mit Ammoniak auf 10 ml und mißt die Extinktion bei 590 nm. *2. Arbutin.* Man erwärmt 0,4 ml der salzsauren Probelösung 10 min in einem siedenden Wasserbad und arbeitet weiter, wie unter 1 beschrieben. *3. Toluhydrochinon.* Bestimmung wie 1. *4. 2,5-Dihydroxybenzoesäure.* Man versetzt die Probe in einem Porzellantiegel mit 1 ml Wasser, 0,3 ml Zinkchloridlösung sowie 0,3 ml Salzsäure (D 1,19) und erwärmt 18 Std im Trockenschrank auf 125° C. Während dieser Zeit nimmt man den Rückstand öfter in Salzsäure auf, rührt um und dampft erneut ein. Schließlich nimmt man die Substanz in 5 ml n Salzsäure auf und führt die Bestimmung mit 0,2 ml dieser Lösung aus, wie unter 1 beschrieben. *5. 2,5-Dihydroxyphenylessigsäure.* Bestimmung wie unter 2. *6. Benzochinon.* Man löst die Probe in 0,5 ml Äthanol und arbeitet weiter wie unter 1 beschrieben. *7. 1,4-Naphthochinon.* Man löst die Probe in 0,5 ml Äthanol, setzt 0,05 ml Acetylaceton und 3 ml konz. Ammoniak zu und schüttelt lebhaft um. Man füllt mit Ammoniak auf 10 ml auf und mißt die Extinktion bei 545 nm. *8. 2-Methyl-1,4-naphthochinon.* Bestimmung wie unter 7.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **15**, 173—178 (1960). Lab. Chim. Biochim., Hopital Stuivenberg, Anvers (Belgien). Ursula Baumann

Zur chromatographischen Trennung und Identifizierung der Toluidinisomeren in Gegenwart der Nitro-p-toluidine (2-Nitro-4-aminotoluol und 3-Nitro-4-aminotoluol) empfiehlt F. Iohan[1] die Anwendung der von A. Miss und F. Segal[2] beschriebenen Rundfiltertechnik. Das Papier (Whatman Nr. 4 oder Schl. & Sch. Nr. 489[3]) von 15 oder 12,5 cm ⌀ wird mit der stationären Phase getränkt, deren Überschuß zwischen zwei Filterbogen abgepreßt wird. Als stationäre Phasen dienen

Wasser oder wäßrige Ameisensäurelösungen, als mobile Phasen Toluol oder Gemische von Toluol mit Alkoholen. (Benzol oder o-Xylol geben ungefähr die gleichen Resultate wie Toluol.) Die zu untersuchenden Substanzen werden als 0,5—2%ige Lösungen in Äthanol in Mengen von 1—5 μl (wenn nötig mehr) aufgebracht. Die Chromatographie dauert bei Raumtemperatur 30—90 min (abhängig vom Filterdurchmesser). Zur Sichtbarmachung der Substanzen auf dem Chromatogramm dient die Beobachtung im UV-Licht oder empfindlicher das Besprühen mit einer 1%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 n Salzsäure. Von den untersuchten Lösungsmittelsystemen eignen sich zur Trennung aller 5 Substanzen besonders die Systeme: White Sprit (Kohlenwasserstoffgemisch, vorwiegend Heptan)-Toluol (1:1) (mobile Phase)-Wasser (stationäre Phase); Toluol (mobile Phase)-5%ige Ameisensäure (stationäre Phase); Toluol-Amylalkohol (2:1) (mobile Phase)-7,5%ige Ameisensäure (stationäre Phase). Auf dem Chromatogramm erscheinen die einzelnen Stoffe von innen nach außen stets in der Reihenfolge p-, m-, o-Toluidin, 2-Nitro-4-aminotoluol, 3-Nitro-4-aminotoluol. Mit zunehmender Ameisensäurekonzentration der stationären Phase nehmen die R_f-Werte im allgemeinen ab, außer bei der letzten Substanz, bei der sie ungefähr gleichbleiben. — Für die Praxis der Farbenfabriken hat der *Nachweis von p-Toluidin neben einem Überschuß an 2-Nitro-4-aminotoluol* Bedeutung. Für diesen Zweck wird das Lösungsmittelsystem Toluol-7,5%ige Ameisensäure empfohlen. Man kann noch 1 μg p-Toluidin neben der 500fachen Menge Nitro-p-toluidin feststellen.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 38—41 (1961) [Rumänisch]. — [2] Diese Z. **165**, 1 (1959). H. Kurtenacker

Über die gaschromatographische Analyse von chlormethylierten Phenyläthern berichten W. B. Trapp, J. L. Pillepich und E. D. Ruby[1]. Die Methode wird angewendet, um den Reaktionsverlauf der Chlormethylierung von Diphenyläther zu chlorierten Tolyläthern verfolgen zu können. Die Reaktionsproben werden am Palladiumkontakt hydriert und die entstandenen Kohlenwasserstoffe an einer Gaschromatographiesäule getrennt. — *Ausführung.* Die Hydrierung wird in einer Vorrichtung nach N. D. Cheronis und J. B. Entrikin[2] vorgenommen. 0,1—10 g der Proben werden in 50 ml trocknem Toluol gelöst und mit 1 g 5%iger Palladiumkohle versetzt. Die Hydrierung bei 50° C ist beendet, wenn der durchperlende überschüssige Wasserstoff kein HCl-Gas mehr enthält. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in einer Säule aus rostfreiem Stahl (4,5 m lang, 6 mm ⌀) mit einer Füllung von 20% Bis[α-(x-tolyl)-p-tolyl]äther auf 30—60 mesh Johns-Manville Chromosorb bei 250° C mit Helium als Trägergas (130 ml/min) in etwa 90 min getrennt. Die bekannten Tolyläther wurden nach F. Ullman und P. Sponagel[3] dargestellt. — Außer einem Diagramm mit den Retentionszeiten der einzelnen Komponenten wird auch ein kinetisches Profil der Chlormethylierung von Diphenyläther dargestellt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1737—1739 (1960). Aromatics Res. and Chem. Physics Res. Lab., The Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). — [2] Semimicro Qualitative Organic Analysis, 2nd Edit., S. 331, Interscience Publ., New York (USA). — [3] Liebigs Ann. Chem. **350**, 83 (1906). A. Niemann

Über die Verwendung von Polyamidpulver zur Chromatographierung von Flavonoiden berichtet J. Davídek[1]. — *Arbeitsweise.* Man läßt Silonspäne (Polyamidpulver der Nordböhmischen chemischen Werke Lovosice) 1 Std lang mit dest. Wasser quellen und füllt sie dann etwa 10 cm hoch in Chromatographierröhren von etwa 10 mm ⌀ ein. Nach dem Auswaschen mit dest. Wasser pipettiert man 1—2 ml der Standardflavonoidlösung bzw. des zu analysierenden *Pflanzenextraktes* auf die Spitze der Säule, wäscht mit Wasser nach, bis dieses farblos

abläuft und eluiert dann mit 30%igem Methanol (Me) in einen 25 ml-Meßkolben. Nach Auffüllen des Eluates mit Me bis zur Marke gibt man von diesem 5 ml in einen 25 ml-Meßkolben, der vorher mit 1 ml 0,5%iger wäßriger p-Aminobenzoesäurelösung, 1 ml 10%iger Schwefelsäure und nach Umschütteln mit 2 ml 0,2%iger Natriumnitritlösung beschickt worden war, schüttelt wieder um, gibt 5 ml 10%ige Natronlauge zu, füllt bis zur Marke auf und bestimmt die Extinktion der Reaktionslösung bei 420 nm gegen einen Leeransatz mit 5 ml Me an Stelle der Flavonoidlösung des Eluates. Durch Vergleich mit einer unter Verwendung von 0,1%iger methanolischer Standard-Rutinlösung auf analoge Weise aufgestellten Eichkurve kann der gesuchte Flavonoidgehalt ermittelt werden. — Zur Bestimmung des Rutingehaltes von *Hollunderblüten* extrahiert man von diesen 2—15 g im Soxhlet 8 Std lang mit Me, engt den Extrakt auf etwa ein Drittel seines Anfangsvolumens ein, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert, ergänzt das Filtrat mit Wasser auf 100 ml und verfährt mit dieser Lösung wie beschrieben. — Für die Rutinbestimmung in *Buchweizenstielen* extrahiert man diese zur Entfernung des Chlorophylls und lipophiler Stoffe zuerst mit Chloroform und nach Trocknung des Materials mit Methanol. Verff. führten nach dem angegebenen Verfahren Bestimmungen von *Rutin* und *Quercitrin* aus (Tabellen im Original).

[1] Nahrung **4**, 661—666 (1960). Zentralforschg.inst. f. Lebensmittelindustrie, Prag (ČSSR). K. Söllner

Die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Terpenen in natürlichen und künstlichen Gemischen untersuchten W. J. Zubyk und A. Z. Conner[1]. Die Analysen wurden ausgeführt mit einem Perkin-Elmer Vapor Fractometer Modell 154A, welches mit einer Säule aus rostfreiem Stahl, Glas oder Kupfer versehen wurde. Die Säulen wurden mit verschiedenen Kieselgurpräparaten (Johns-Manville Co.) als Träger gefüllt und mit Didecylphthalat (Deecy Products Co., „Staflex") oder Polyäthylenglykol (Union Carbide Chemicals Co., „Carbowax 4000") als stationäre Phase imprägniert. Als Trägergas diente Helium. Nach Passage der Wärmeleitfähigkeitszelle (Gow-Mac, Modell 9285) wurden die einzelnen Fraktionen in Schwefelkohlenstoff aufgefangen und ihre Infrarotspektren in einem Beckman IR-4 Spektrophotometer bestimmt. — Die Trennleistungen der verschiedenen Säulen bei 110, 130 und 150° C werden an mehreren Mischungen demonstriert, die Retentionsvolumina von *44 Terpenkörpern (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Äther* u. a.) sind aufgeführt. — An den Trägern Celite 545, Firebrick C-22 und Chromosorb C-44857, an einer Handelsprobe Didecylphthalat sowie in der Kupfersäule wurde eine gewisse Isomerisierung von α- und β-Pinen festgestellt. — Durch Planimetrie der Peaks konnten die Hauptbestandteile in Mischungen und Produkten der α-Pinen-Hydrierung mit einer Genauigkeit von 2% quantitativ bestimmt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 912—917 (1960). Res. Center, Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). A. Niemann

Für die Bestimmung von Piperazin beschreiben I. Grecu und E. Curea[1] Verfahren, die auf der Fällung der in Wasser, Äthanol und Äther schwerlöslichen Komplexverbindung $[Cu(C_4H_{10}N_2)](SCN)_2$ beruhen[2]. — *Ausführung. Zur gravimetrischen Bestimmung* löst man die zu untersuchende Probe (0,15—0,4 g Piperazinhydrat entsprechend) in 20—30 ml Wasser, versetzt mit 0,5 g Ammoniumrhodanid und anschließend unter ständigem Rühren mit einem möglichst kleinen Überschuß an 5%iger Lösung von Kupfersulfat oder -acetat. Der Niederschlag muß hellgrün sein, Dunkelfärbung zeigt einen zu großen Kupferüberschuß an. Nach kurzem Absitzen wird in einen Glasfiltertiegel G_4 filtriert, zuerst mit Wasser,

dann 8—10mal mit je 1 ml Äthanol, 4mal mit je 2 ml Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen. Der (empirische) Umrechnungsfaktor auf Piperazin ist 0,73048. — *Zur maßanalytischen Bestimmung* löst man die Probe im 100 ml-Meßkolben in 10 ml Wasser, versetzt aus der Bürette mit einer genau gemessenen Menge 0,2 n Ammoniumrhodanidlösung (etwa 0,5 g NH_4SCN entsprechend), dann mit einem sehr kleinen Überschuß an 5%iger Kupfersalzlösung, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert nach 5—10 min durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Rhodanidüberschuß argentometrisch. Man erhält im Mittel etwa 98,8% des Sollwertes mit einer Streuung von etwa $\pm$ 0,3%.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 625—628 (1960) [Rumänisch]. Lab. Organ. Chem., Pharmaz. Fakultät Cluj (Rumänien). — [2] In der angegebenen Verbindung beträgt der Piperazingehalt nur 32,40%. Wahrscheinlich lautet deren richtige Formel: $[Cu(C_4H_{10}N_2)_4]$ SCN mit einem theoretischen Gehalt von 73,91% Piperazin.

H. Kurtenacker

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Für den Nachweis und die angenäherte quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Atmosphäre von Arbeitsräumen mit Hilfe der bekannten Detektorröhrchen* haben N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu und I. Siraev[1] Versuche zur Feststellung der günstigsten Arbeitsbedingungen angestellt. Danach gestattet ein Röhrchen von 7,8 mm ⌀ und 12—12,5 mm Länge einen empfindlicheren H_2S-Nachweis als ein Röhrchen von 5,8—6,4 mm ⌀ und 10—10,5 mm Länge. Das zur Füllung dienende Silicagel soll eine Korngröße von 0,6—0,8 mm haben. Von den zahlreichen geprüften Reagenslösungen zum Imprägnieren des Silicagels hat sich am besten eine 1%ige Lösung von Bleiacetat in 0,1%iger Essigsäure bewährt, die 0,1% $BaCl_2$ enthält. Bei H_2S-Gehalten von 0,01 mg/Liter werden 2 l, bei H_2S-Gehalten von 0,1—1 mg/l 0,2 l der zu prüfenden Luft durch das Röhrchen geleitet. Die Länge der gefärbten Schicht in der Röhre ist der H_2S-Konzentration proportional. Zur Auswertung werden 2 Eichkurven innerhalb der beiden angegebenen Konzentrationsbereiche aufgenommen. Die Anzeigen der Röhrchen sind für H_2S spezifisch. SO_2, SO_3, CS_2, NH_3, HCl, AsH_3, HCN, CO, Äthanol, Benzin, Benzol geben keine Reaktion. — Die Arbeit enthält auch ausführliche Angaben über die Toxicität von Schwefelwasserstoff. Allgemeine Betrachtungen über die Anwendbarkeit von Detektorröhrchen und anderen Verfahren zum Nachweis von schädlichen Stoffen in der Atmosphäre von Arbeitsräumen findet man bei N. Dumitrescu und Z. Ionescu[2].

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 718—721 (1960) [Rumänisch]. Forsch.-Inst. f. Arbeitsschutz u. Fabrik f. plast. Massen „Bucaresti" (Rumänien). — [2] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 45—48 (1961) [Rumänisch]. H. Kurtenacker

Über die colorimetrische Bestimmung von konjugierten Olefinen aus der Atmosphäre und aus Abgasen berichten A. P. Altshuller und I. R. Cohen[1]. Die Olefine vom Typ des Butadiens (I) und des Isoprens (II) werden in 2-Methoxyäthanol-Phosphorsäure aufgefangen und mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluoborat gekuppelt. Die Reaktionsprodukte von I absorbieren stark bei 405 nm, die von II bei 490 nm. Der geeignete Konzentrationsbereich liegt bei I zwischen 20 und 200 μg, bei II zwischen 0,3 und 30 μg. Die Olefine werden in 2-Methoxyäthanol, 25% Phosphorsäure enthaltend, gelöst. 1, 5 und 8 Volumenteile dieser Lösungen werden auf 10 Teile mit

einer 2%igen Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumfluoborat in 2-Methoxyäthanol-Phosphorsäure verdünnt. Nach 4 Std Stehen bei 35° C werden die Absorptionen bei den angegebenen Wellenlängen in einem Spektralphotometer gemessen. — Da die Reaktion bei den verschiedenen Olefinen unterschiedlich verläuft, müssen die Reaktionsbedingungen von Fall zu Fall variiert werden. Die Autoren führen dafür mehrere Beispiele an.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1843—1848 (1960). Air Pollution Engng. Res., R. A. Taft Sanitary Engng. Center, Publ. Health Serv., U. S. Dpt. of Health, Educat. and Welfare, Cincinnati 26, Ohio (USA). A. Niemann

Den starken Einfluß der dritten Komponenten bei der spektrographischen Analyse von Messing schaltet E. S. Kudelja[1] durch Verwendung eines von einem Teslatransformator erzeugten Hochfrequenzfunkens[2] aus. Für die Bestimmung von *Zn, Si, Pb, Sn, Mn* und *Fe in silicium-* und *bleihaltigen Messingsorten* werden folgende *Analysenbedingungen* empfohlen: Speisestromstärke 0,8 A, Spannung an der Transformatornebenwicklung 3500 V, Kapazität des Schwingkondensators 0,001 μF, Kapazität des Nebenkondensators 100 pF, Elektrodenabstand im Primärkreis 0,8 mm, in der Analysenfunkenstrecke 1—2 mm. Mittlerer Quarzspektrograph, Gegenelektrode Elektrolytkupferstab 1,2 mm ⌀, angeschliffen. Es werden drei Spektren für jede Analyse aufgenommen. Die benutzten Analysenlinien und ihre Konzentrationsbereiche sind in der Tabelle aufgeführt. Die Gegenelektroden werden während einer Probenserie nicht ausgewechselt. Der mittlere relative Analysenfehler geht im allgemeinen nicht über 3—3,5% hinaus. Unter den genannten Analysenbedingungen wurden für beide Messingsorten gemeinsame Eichkurven benutzt.

Tabelle

Element	Analysenlinie Å	Kupfervergleichslinie Å	Konzentrationsbereich %
Zn	2557,96	2544,80	2,50—24,0
Zn	3072,06	2824,37	4,00—25,0
Zn	3302,94	2824,37	2,50—25,0
Pb	2203,51	2192,26	0,15— 6,5
Pb	2833,07	2824,37	1,50—24,0
Si	2881,58	2824,37	0,20— 5,5
Sn	2839,99	2824,37	0,25— 1,0
Sn	3262,30	3063,42	0,30— 1,0
Mn	2939,30	2824,37	0,15— 0,8
Fe	2944,40	2824,37	0,10— 0,6

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1374—1375 (1960) [Russisch]. Inst. Metallkeramik u. Speziallegierungen, Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Kudelja, E. S.: Doklady A.N. SSSR **76**, 595 (1951). — Zavodskaja Laborat. **17**, 1064 (1951). S. Eckhard

Um den Fluorgehalt von Berylliummetall zu bestimmen, der zwischen 0,01 und 0,15% liegen kann, destillieren J. F. W. Smith und R. H. A. Crawley[1] den Fluorwasserstoff aus stark schwefelsaurer Lösung ab und bestimmen ihn anschließend colorimetrisch durch seine entfärbende Wirkung auf die Komplexverbindung aus Zirkonium und Sulfophenylazodihydroxynaphthalindisulfonsäure (SPADNS). Die geringen Mengen Be, die bei der Destillation mit übergehen, stören die Reaktion mit SPADNS nicht, wohl aber mit anderen Fluorreagentien. Dagegen beeinflußt Schwefelsäure die Bestimmung, weswegen die Destillationstemperatur nicht über

140° C steigen darf. Die Analyse kann in 3 Std durchgeführt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 0,4 g Beryllium in einem Destillationskolben unter Rückflußkühlung in 55 ml 20%iger Schwefelsäure, ersetzt dann den Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler mit Tropfenfänger und stellt den Destillationskolben in ein Glycerinbad von 160—170° C. Wenn die Temperatur der Lösung auf 125° C gestiegen ist, leitet man Wasserdampf hindurch, wobei die Temperatur auf 140° C steigen soll. Man fängt 2mal 125 ml auf, versetzt je 20 ml davon mit 2 ml Zirkoniumchloridlösung (siehe unten) und 2 ml SPADNS-Lösung (0,5 g in 500 ml Wasser), verdünnt auf 125 ml und mißt die Extinktion nach 5 min in einer 4 cm-Zelle bei 590 nm gegen eine Vergleichslösung, die durch Verdünnen von 8 ml SPADNS-Lösung und 1,6 ml konz. Salzsäure auf 100 ml erhalten wird. Der Fluoridgehalt des zweiten Destillats soll höchstens ein Drittel des ersten betragen, andernfalls müssen weitere 125 ml abdestilliert werden. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Zur *Darstellung der Zirkoniumchloridlösung* dampft man 0,044 g Zirkoniumnitrat mit 20 ml konz. Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit 200 ml verd. Salzsäure (1:1) auf und verdünnt auf 500 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 345—350 (1960). Atomic Power Div. Chem. Lab., English Electric Co. Ltd., Whetstone (England). G. Denk

Über eine flammenphotometrische Untersuchung blasenhaltiger Aluminiumplatten auf ihren Alkaligehalt, insbesondere Natrium und Kalium, berichten E. Pungor und E. É. Zapp[1]. Wegen der gegenseitigen Beeinflussung der zu analysierenden Elemente und wegen der Gegenwart des hohen Aluminiumüberschusses arbeiten die Verff. nach der Additionsmethode. — *Arbeitsvorschrift.* 1,5—2 g des zu untersuchenden Aluminiums werden in der notwendigen Menge dest. Salzsäure im Quarzgefäß unter leichter Erwärmung gelöst. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt, und je 20 ml hiervon werden in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben. Ein Ansatz wird sofort aufgefüllt, während dem anderen vor dem Auffüllen geeignete bekannte Mengen Kalium und Natrium zugesetzt werden. Beide Lösungen werden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz bei 589 bzw. 770 nm bei 0,5 bzw. 1,0 mm Spaltbreite vermessen. Die Anregung erfolgt in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme mit 1,4 atü Sauerstoff- und 0,21 atü Wasserstoffdruck. Die Verff. können nach dieser Methode Natriumkonzentrationen von 10^{-3}% und Kaliumgehalte von 10^{-4}% in Aluminium mit einer Reproduzierbarkeit zwischen 5 und 10% relativ bestimmen. Es gelang den Verff. zu zeigen, daß in der Umgebung von Blasen im Aluminium die Kaliumkonzentration um ~50—85% und die Natriumkonzentration um ~10—15% höher liegt als an einwandfreien Stellen.

[1] Z. Metallkunde **52**, 107—111 (1961). Inst. für anorg. u. analyt. Chem. L. Eötvös-Univ. Budapest (Ungarn). F. Rosendahl

Zur Plutoniumbestimmung in Uranspaltproduktgemischen beschreiben W. J. Maeck, G. L. Booman, M. E. Kussy und J. E. Rein[1] eine neue Methode, die 98,8% des vorhandenen Plutoniums erfaßt, das nur noch mit 0,05% des Urans verunreinigt ist. Der Dekontaminationsfaktor für Plutonium bezüglich der Abtrennung von allen Spaltprodukten beträgt 10^4. — *Arbeitsweise.* Man fügt 1 ml oder weniger Probelösung zu einer Mischung aus 6 ml Aussalzlösung[2] und 0,1 ml 0,05 m Kaliumpermanganatlösung, extrahiert 5 min lang mit 3 ml Methylisobutylketon das Pu^{6+} als Tetraalkylammoniumtrinitrat-Komplex, gibt 2 ml des Extraktes zu 3 ml 3,125 m Salpetersäure sowie 2 ml 1,25 m Hydroxylaminhydrochloridlösung und zentrifugiert (wobei das Plutonium als Pu^{3+} in die wäßrige Phase geht), entnimmt nach 10 min 2 ml der wäßrigen Phase und läßt diese nach Zusatz von 0,1 ml frisch bereiteter 0,2 m Eisen(II)-sulfatlösung 5 min lang stehen. Jetzt werden 3 ml frisch hergestellte

0,22 m Natriumnitritlösung zugesetzt und nach Aufhören der Gasentwicklung (Oxydation zu Pu^{4+}) 20 min lang mit 5 ml einer 0,5 m Thenoyltrifluoracetonlösung in Xylol unter Rühren extrahiert. Man entnimmt einen aliquoten Teil der organischen Phase, dampft zur Trockne ein und bestimmt die Aktivität des Plutoniums.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1874—1876 (1960). Atomic Energy Div. Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). — [2] Maeck, W. J., G. L. Booman, M. C. Elliott u. J. E. Rein: Analyt. Chemistry **32**, 605 (1960); vgl. diese Z. **182**, 136 (1961). Klaus Brodersen

Über die Bestimmung von Uran und Plutonium in Uran-Plutonium-Spaltelement-Legierungen berichten R. P. Larsen und C. A. Seils jr.[1]. — *Arbeitsweise. 1. Abtrennung durch Extraktion.* Die Legierung wird nach dem Verfahren von R. P. Larsen[2] gelöst und ein aliquoter Anteil (10—20 mg Pu und 35—70 mg U enthaltend) 3mal mit konz. Salzsäure fast zur Trockne gedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 10 ml 2 n Salzsäure setzt man portionsweise 0,1 g Mg-Späne zu und filtriert dann die ausgefällten Elemente der 8. Gruppe ab. Das Filtrat wird mit 15 und 10 ml einer Lösung von 30% Tributylphosphat in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, die das U enthaltende organische Phase wieder 2mal mit verd. Salzsäure (0,5 bzw. 0,2 n) durchgeschüttelt, wobei U in die wäßrige Phase übergeht. Die wäßrige Lösung dampft man 2mal mit jeweils 2 ml 16 n Salpetersäure zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ml 16 n Salpetersäure und verdünnt in einem Meßkolben auf 50 ml. Die *U-Bestimmung* wird dann röntgenspektrometrisch nach D. S. Flikkema, R. P. Larsen und R. V. Schablaske[3] vorgenommen. Zur *Pu-Bestimmung* oxydiert man die wäßrige Phase der TBP-Extraktion mit 100 mg $NaNO_2$ und extrahiert das Pu^{IV} mit 20 ml TBP-Amsco 140-Gemisch. Durch Schütteln mit 0,2 n Salzsäure überführt man Pu in die wäßrige Phase, engt diese nach Zusatz von 2 ml 12 n Salzsäure auf ein Volumen von 2 ml ein, überführt die Lösung in ein Zentrifugenglas und verdünnt mit Wasser auf 7 ml. Nach Zugabe von 0,5 ml einer 20%igen $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung läßt man 15 min stehen und fällt dann mit 10 n Natronlauge $PuO_2 \cdot aq.$ aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, in 2 ml 16 n Salpetersäure wieder gelöst und mit Wasser in einem Meßkolben auf 10 ml verdünnt. Zur Pu-Bestimmung wird die Extinktion dieser Lösung bei 475 nm in 1 cm-Küvetten gemessen. — *2. Abtrennung durch Fällung.* Soll Pu allein bestimmt werden, so wird es vorteilhaft durch Fällung als Fluorid isoliert. Die 3—10 mg Pu enthaltende Lösung wird dazu in einem Polyäthylen-Zentrifugenglas mit 0,4 ml einer $La(NO_3)_3$-Lösung (25 mg La/ml) versetzt und mit 1 n Salpetersäure auf 7 ml verdünnt. Nach Zusatz von 0,5 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung läßt man unter gelegentlichem Rühren 15 min stehen, fällt dann mit 0,5 ml 27 n Flußsäure $LaF_3 + PuF_4$ aus und zentrifugiert nach 20 min ab. Der Niederschlag wird mit 1 n Salpetersäure-1 n Flußsäure gewaschen und durch Erwärmen mit einem Gemisch von 10 n Salpetersäure und 0,2 m $Zr(NO_3)_4$-Lösung wieder gelöst. In einem 10 ml-Meßkolben wird diese Lösung mit 1,3 n Salpetersäure und 0,075 m $Zr(NO_3)_4$-Lösung zur Marke aufgefüllt; die Konzentration der Endlösung soll 3 n an Salpetersäure und 0,1 m an $Zr(NO_3)_4$ sein. Die Extinktion dieser Lösung wird bei 475 nm gemessen. — Für eine aus 75% U, 20% Pu, 2,5% Mo, 2% Ru, 0,3% Rh und 0,2% Pd bestehende Legierung liegt die Fehlerbreite der U- und Pu-Bestimmung bei der Extraktionsmethode bei 0,5 bzw. 0,8%; für die Pu-Bestimmung nach der Fluoridfällung beträgt die Fehlerbreite 0,8%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1863—1866 (1960). Chem. Engng. Div. Argonne Nat. Lab. Argonne, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 545 (1959); vgl. diese Z. **172**, 452 (1960). — [3] USAEC-Report ANL-5641 (November 1956). K. H. Neeb

Zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Silicium kann nach D. C. Newton, J. Sanders und A. C. Tyrrell[1] die Isotopenverdünnungsanalyse herangezogen werden. Nach Abtrennung des Bors durch Elektrolyse über eine Kationenaustauschmembran lassen sich durch eine massenspektrometrische Endbestimmung noch 0,001 μg B mit einem Fehler von $\pm 30\%$ erfassen. — *Arbeitsweise.* Der Siliciumkristall wird mit einer Diamantsäge in dünne Scheibchen geschnitten; diese werden mit Salpetersäure-Flußsäure-Gemisch (8 + 5) sowie mit 10%iger Natronlauge bei 50°C oberflächlich abgeätzt, mit Wasser aufgekocht und dann in einem Teflonbecher mit einem Teflon-überzogenen Pistill gepulvert. 1 g dieses Pulvers wird nach Zusatz von 1 μg ^{10}B-Tracer in einer Pt-Schale mit 20 ml vorgereinigter 10%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst; die Lösung überführt man mit einer Polyäthylenpipette in den Anodenraum einer leicht modifizierten Elektrolysenzelle nach G. H. Morrison und R. L. Rupp[2] und spült mit 10 ml Wasser nach. In den Kathodenraum werden 30 ml 1%ige Natronlauge eingefüllt; als Diaphragma dient eine Kationenaustauschmembran (Permaplex C 20). Nach einer 2,25 Std dauernden Elektrolyse, bei der die Spannung langsam von 5 auf 50 V gesteigert wird, überführt man die Anodenlösung in eine Platinschale und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit einem Teflon-überzogenen Glasstab zerkleinert und mit 2 ml Wasser bei Zimmertemperatur extrahiert; die wäßrige Lösung wird in einer zweiten Platinschale eingetrocknet und wieder mit einem möglichst kleinen Volumen Wasser (etwa 0,01 ml) extrahiert. Diese Lösung bringt man mit einer Mikropipette auf den Wolframfaden eines Massenspektrometers (Metropolitan-Vickers MS 2 S), evakuiert die Ionenquelle auf $5 \cdot 10^{-7}$ Torr und nimmt dann die $(Na_2BO_2)^+$-Peaks bei *m/e*-Werten von 88 (^{10}B) und 89 (^{11}B) auf.

[1] Analyst **85**, 870—877 (1960). Plessey Co. Ltd., Caswell Res. Lab., Towcester, Northants (England). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 892 (1957); vgl. diese Z. **160**, 394 (1958).

K. H. Neeb

Für die Bestimmung von Vanadium in Reintitan ziehen M. B. Šustova und V. A. Nazarenko[1] ein spektralphotometrisches Verfahren heran, das auf der katalytischen Beschleunigung der Anilinoxydation mit Kaliumchlorat durch Vanadium in Gegenwart von Oxin als Aktivator beruht. Das früher allgemein beschriebene Verfahren[2] wird jetzt auf die *Erfassung von Vanadiumspuren in Titan* übertragen. Das Vanadium wird in einer Ausbeute von 90—100% als Oxinat mit Isoamylalkohol extrahiert; dabei gehen 0,5—1,4% des Titans unter den unten angegebenen Bedingungen zwar in die organische Phase über, jedoch wird beim Waschen noch so viel Titan entfernt, daß die Vanadiumbestimmung nicht mehr gestört wird. — *Arbeitsweise.* 0,1 g Späne werden in 2 ml 40%iger Flußsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure gelöst, mit 3 ml konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Sandbad bis zum Nebeln erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Wasser und 10 ml 10%iger Ammoniumtartratlösung in ein Becherglas übergeführt und mit 3 Tr. Methylorange versetzt. Man gibt der Reihe nach Natronlauge bis zum Farbumschlag nach Gelb, 2 ml 2%ige Oxinlösung in 1 n Essigsäure und 100 ml Wasser zu. Dann wird mit je 10 ml Isoamylalkohol, die man je 1 min schüttelt, 2mal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man 3mal mit Waschflüssigkeit und extrahiert dann 2mal mit einem Gemisch von je 2,5 ml Salpetersäure (1:1) und 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid. Die Extrakte engt man in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne ein und verascht dann vorsichtig im Muffelofen nicht höher als 600°C, nimmt den Rückstand mit 2 ml Flußsäure auf, bringt nochmals zur Trockne und löst dann in 5 ml 10%iger Ammoniumtartratlösung, bringt im Becherglas auf 100 ml, versetzt mit 2 ml gesätt. Natriumpyrosulfatlösung, 2 Tr. 0,01%iger Methylorangelösung, verd. Salzsäure bis zur Neutralisation, 10 ml 5%ige Anilinsulfatlösung, 5 ml gesätt. Kaliumchloratlösung, 2 ml

2%ige Oxinlösung (siehe oben) und schließlich bis zu 50 ml Wasser. Man erwärmt nun 30 min in leicht siedendem Wasserbad und beläßt darin noch 1 Std ohne Baderwärmung. Dann kühlt man auf 15—17°C ab, überführt in einen Scheidetrichter und extrahiert mit 7 ml Äthylacetat (1 min schütteln). Die organische Phase gießt man in ein Reagensglas mit eingeschliffenem Stopfen, setzt bis zu 3 ml Äthylacetat und dann 0,25 ml Äthylalkohol zu, vermischt und läßt absitzen. Man photometriert in 1 cm- Küvetten bei 390 nm im Spektralphotometer bzw. bei 465 nm in Filterphotometern gegen Äthylacetat. Bei 465 nm ist der Extinktionsunterschied nur etwa 40% dessen bei 390 nm. Molybdän wird zusammen mit dem Vanadium als Oxinat mitextrahiert und stört daher schon in der Größenordnung hundertstel Prozent. Erst bei Molybdängehalten unter 0,001% findet keine Beeinträchtigung mehr statt. — *Waschflüssigkeit.* 200 ml Wasser setzt man 2 ml 2%ige Oxinlösung in 1 n Essigsäure sowie 10 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung zu und schüttelt mit 10 ml Isoamylakohol. Nach Trennen der Schichten dient die untere wäßrige Phase zum Waschen. Die Waschflüssigkeit wird am Tage des Gebrauchs angesetzt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1339—1341 (1960) [Russisch]. — [2] Nazarenko, V. A., u. E. A. Birjuk: Ž. anal. Chim. **10**, 28 (1955) [Russisch]; vgl. diese Z. **149**, 206 (1956). S. Eckhard

Die Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff im Titanschwamm beschreiben E. Cățoiu, R. Bădoiu und V. Drăgut[1]. Zur *Stickstoffbestimmung* wird die Probe in einem Gemisch von Tetrafluoroborsäure (HBF_4) und Schwefelsäure gelöst, wobei der gesamte Stickstoff in Ammoniumion übergeht. Man destilliert dann in üblicher Weise nach Kjeldahl, fängt das Ammoniak in Wasser auf, das einige Tropfen Neßler-Reagens und 1 ml 1%ige Gelatinelösung enthält, und photometriert die gelbe klare Lösung unter Verwendung von Grünfilter. Die Eichkurve wird mit reinem Ammoniumsalz aufgestellt. 0,1—0,005% Stickstoff sind auf diese Art bestimmbar. — Die *Sauerstoffbestimmung* erfolgt durch Chlorieren der Probe in Gegenwart eines Kohlenstoffüberschusses bei 825°C. Der gesamte Sauerstoff entweicht dabei als CO, das in CO_2 übergeführt und als solches gewogen wird. Der zur Durchführung der Bestimmung dienende, im Original abgebildete Apparat besteht im wesentlichen aus dem elektrisch auf 825°C geheizten Quarzrohr von 2,5—3 cm ⌀, in das 5 g Probe, mit überschüssigem spektralreinen Graphit gemischt, im Quarzschiffchen eingeschoben werden. Man erhitzt 2 Std lang im trockenen Chlorstrom (120 ml/min) und leitet dann 30 min lang einen Strom von reinem, trockenem Argon (10 ml/min) durch den Apparat. Die entstandenen Chloride werden in einem seitlich angeordneten Gefäß gesammelt und entfernt. Die Gase passieren ein auf 810°C erhitztes Quarzrohr (1 cm ⌀), in dem $COCl_2$ in $CO + Cl_2$ zerlegt wird. Das Chlor wird in einem anschließenden, mit Antimonstäben gefüllten Rohr als $SbCl_5$ zurückgehalten; die Befreiung von den letzten Chlorspuren erfolgt in einem mit Mangandioxid gefüllten Rohr. Zur Überführung in CO_2 leitet man das CO dann durch ein mit körnigem Kupferoxid gefülltes und auf 270°C erhitztes Rohr. Nach dem Trocknen in einem Magnesiumperchloratrohr wird das Kohlendioxid in einem Netronasbestrohr absorbiert und gewogen. Von der Gewichtszunahme des Natronasbestrohres ist ein Leerwert abzuziehen, der in einem Parallelversuch mit Graphit allein (ohne Titanprobe) ermittelt wird.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 41—43 (1961) [Rumänisch]. H. Kurtenacker

Bor in Molybdänlegierungen bestimmt D. G. Higgs[1] spektralphotometrisch durch Messung der Farbtiefe des mit Carmin gebildeten Komplexes. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probegut werden am Rückflußkühler mit 10 ml Wasser, 5 ml Salzsäure (D 1,18) und 12—15 Tr. Salpetersäure (D 1,42) gelöst. Dann gibt man 0,5 g Harn-

stoff zu, füllt im Meßzylinder auf 100 ml auf, wovon man 5 ml in einem 50 ml-Porzellantiegel weiter verarbeitet. Man gibt 1 Tr. 0,1%ige Phenolphthaleinlösung in 50%igem Alkohol und dann so viel feste Soda zu, wie zur Erreichung einer bleibenden rosa Färbung erforderlich ist, bringt auf dem Wasserbad zur Trockne, läßt abkühlen, nimmt mit 2,0 ml Wasser wieder auf, gibt unter Schwenken, um örtliches Sieden zu vermeiden, 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) zu und kühlt wieder ab. Man überführt in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht dabei den Tiegel mit 10 ml Carminreagens (Hopkin & Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex. 0,05%ige Lösung in Schwefelsäure D 1,84) und dann mit wenigen Millilitern Schwefelsäure in den Kolben hinein, kühlt auf Raumtemperatur ab und füllt mit Schwefelsäure auf. Nach 90 min wird die Extinktion bei 610 nm gegen eine mit borfreiem Molybdän hergestellte Blindlösung gemessen. Im Bereich von 0,01—0,20% B wurde eine Standardabweichung von $\pm$0,0073 erreicht.

[1] Analyst **85**, 897—904 (1960). The War Office, Armament Res. Devel. Establ., Fort Halstead, Kent (England). S. Eckhard

Eisen, Stahl. *Die Einsatzmöglichkeiten der Röntgenfluorescenzspektrometrie für die Zwecke der Eisenhüttenindustrie* diskutieren H.-J. Kopineck und P. Schmitt[1] ausführlich. Für die Grundsubstanz Eisen (Stoffgruppe Erze, Roheisen, Stahl) und Calciumoxid (Schlacken, feuerfeste Stoffe) werden die für die einzelnen Elemente (vom Natrium an aufwärts bis zum Blei) experimentell ermittelten Nachweisgrenzen (Strahlungsintensität um 10% stärker als der Untergrund) graphisch dargestellt. Erze, Schlacken und feuerfeste Stoffe lassen sich gut analysieren, während bei der Analyse von Stahl die Röntgenfluorescenzspektrometrie nur in Sonderfällen den Anforderungen genügt. Die gegenseitigen Störungen der Legierungspartner werden an den Systemen Fe-Mo und Fe-Mn untersucht. Ausführlich beschrieben wird die Schnellbestimmung der metallurgisch interessanten Basizität $\left(\text{Quotient } \frac{CaO}{SiO_2 + P_2O_5}\right)$ von Siemens-Martin-Schlacken sowie die Bestimmung von Lanthanspuren in diesen Schlacken an Stelle von radioaktiven Messungen. Die anschließend mitgeteilte Diskussion läßt erkennen, wieviel Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet noch zu leisten ist.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **32**, 19—29 (1961). Versuchsanst. Hoesch AG Westfalenhütte, Dortmund. S. Eckhard

Bei der spektrochemischen Analyse von Werkzeugstählen, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen differiert, treten erhebliche Schwierigkeiten durch den Matrixeffekt auf. Durch die Zusammensetzung der Probe werden unter Umständen sowohl die Verdampfung als auch die Anregung beeinflußt. R. F. Majkowski und T. P. Schreiber[1] funken die Proben im Petrey-Stand gegen eine Graphitgegenelektrode unter verschiedenen elektrischen Bedingungen und in verschiedenen Atmosphären (Argon, Sauerstoff, Luft und Stickstoff) ab und klassifizieren die Entladung nach dem Aussehen des Abbrandfleckes auf der Elektrode. „Normale Entladungen" führen zu flachen Abbauflecken, umgeben von einem dünnen Eisenoxidstreifen. „Heftige Entladungen" bilden einen tiefen Krater mit Schmelzperlen und einem starken Oxidstreifen. Bei den sogenannten „schwarzen Entladungen" ist die Probe mit einer Graphitschicht von der Gegenelektrode überzogen und es sind nur kleine Einschlagstellen zu beobachten. Diese „schwarzen Entladungen" beseitigen den Einfluß der Matrix auf die Verdampfung der Probe weitgehend und führen zu einheitlichen Eichkurven für die spektrochemische Analyse von Werkzeugstählen. Diese „schwarzen Entladungen" werden von den Verff. mit Hochspannungsfunken in Stickstoff oder Argon oder auch mit einem oscillierenden

Niederspannungsfunken in Luft erzeugt. Die jeweils eingestellten elektrischen Entladungsparameter sind angegeben.

[1] Spectrochim. Acta (London) **16**, 1200—1208 (1960). Res. Labs., General Motors Corp. Warren, Mich. (USA). F. ROSENDAHL

Über Erfahrungen mit dem automatischen Spektrometer B3C (Optica, Mailand) bei der Analyse von Stählen berichten L. ŠAJCH und O. BELOGLAVEK[1]. Das Gerät verfügt über 36 Kanäle, von denen 10 gleichzeitig benutzt werden können. Die Tabelle gibt die Analysenlinien und Konzentrationsbereiche wieder. Es wird eine schwingende Entladung mit den Daten $C = 3\ \mu F$; $L = 100\ \mu H$; $R = 4\ \Omega$ (Brennspannung 12000 V) verwendet. Die Arbeitsweise hinsichtlich Probenahme, -beruhigung und -bearbeitung entspricht der in den europäischen Stahlwerken üblichen. Hinsichtlich der Beeinflussung durch dritte Partner wird festgestellt, daß der Kohlenstoff die Linienintensität des Chroms und andererseits das Silicium die Intensität von Mangan und Eisen beeinflußt. Die Verff. regen an, eine Einzeljustiermöglichkeit für die Austrittsspalte zu schaffen, rechnen das Gerät aber sonst zu den besten seiner Art. 3,5% der quantometrischen Bestimmungen werden chemisch kontrolliert. Die Kontrollanalysen unterscheiden sich um $\pm$ 1—2% rel., die Reproduzierbarkeit der mit dem Optica-Gerät erhaltenen Analysenergebnisse beträgt etwa 0,5% rel. — Die Einführung von Quantometern in die Betriebspraxis wird nach Meinung der Verff. nicht zu einer Personalverminderung im Laboratorium führen, weil im Laboratorium eines großen Werkes ständig Bedarf für die Intensivierung einer Reihe wichtiger Arbeiten und für die Lösung neuer Problemstellungen vorhanden ist. Recht bemerkenswert ist, daß sich auch in Rußland offenbar die Sammelbezeichnung Quantometer — ursprünglich Gerätename einer einzelnen Herstellerfirma — für die gesamte Gruppe der Spektralanalyseautomaten durchgesetzt hat. (Die neueren B3C-Geräte verfügen bereits über die Einzeljustierung der Austrittsspalte. Der Ref.)

Tabelle. *Analysenlinien und Konzentrationsbereiche*

Element	Analysenlinie Å	Konzentrationsbereich %
Mn	2933,06	0,1 —2
Si	2516,12	0,01—1
Cr	2862,57	0,01—2
Ni	3414,76	0,05—1
Cu	3273,96	0,05—0,5
V	3183,98	0,01—0,5
Mo	3170,35	0,01—0,5
Al	3082,16	0,01—0,2
Nb	3194,98	0,05—1,5

Fe-Vergleichslinien: 3067,12 und 2714,06 Å
Registrierempfindlichkeit: Zahl der Impulse = Elementkonzentration in Prozent · 1000.
Registrierdauer: 100 Imp/sec.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1380—1382 (1960) [Russisch]. S. ECKHARD

Potentiometrische Bestimmung von Bor in Stählen und Legierungen. P. JA. JAKOVLEV und G. V. KOZINA[1] ändern das Verfahren von J. R. MARTIN und J. R. HAYES[2] dahin ab, daß sie zur Verkürzung der Analysenzeit auf die Benutzung eines Ionenaustauschers verzichten und statt dessen eine Hydroxidfällung mit 20%iger Natronlauge durchführen. Sie haben weiter die Ansicht von MARTIN und HAYES, daß sich Borsäure beim Kochen angesäuerter Lösungen verflüchtigt, nicht bestätigt gefunden und treiben daher die Kohlensäure ohne Rückflußkühlung aus. Etwa anwesendes Aluminium wird in seinen Citratkomplex übergeführt, in dem es nicht stört. Das $1^1/_2$Std benötigende Verfahren kann auf V- und Mo-haltige Stähle und

Legierungen angewandt werden. — *Arbeitsweise.* 1 g Probegut wird in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben. Man setzt den Rückflußkühler auf und gibt durch den Vorstoß 30 ml Salzsäure (1:1) zu. Nach dem Lösen oxydiert man mit 10—20 ml 3%igem Wasserstoffperoxid und läßt 10 min sieden. (Einen unlöslichen Rückstand schließt man im Platintiegel mit Soda auf, nimmt mit verd. Salzsäure auf und vereinigt mit der ursprünglichen Lösung.) Man überführt in einen 500 ml-Meßkolben, bringt auf 350—400 ml, fällt mit 20%iger Natronlauge mit einem Überschuß von 10—15 ml, füllt auf und filtriert. 250 ml des Filtrates versetzt man bei Anwesenheit von Aluminium mit 5%iger Citronensäurelösung (bis 10% Al mit 5—6 ml, bis 20% Al mit 10—20 ml), säuert dann vorsichtig mit Salzsäure (1:1) gegen Methylorange an, vertreibt die Kohlensäure durch Kochen (5 min), kühlt unter fließendem Wasser ab, überführt in ein Becherglas, setzt Rührer und Elektroden ein und beginnt die Titration. Man neutralisiert zunächst mit 2%iger Natronlauge auf p_H 6,9, das man exakt mit 0,02 n Natronlauge einstellt. Danach setzt man 30 ml Invertzuckerlösung zu und titriert mit 0,02 n Natronlauge erneut auf p_H 6,9. Der Titer der Natronlauge wird gegen eine aus 2mal umkristallisierter Borsäure hergestellte Standardlösung gestellt. — *Invertzuckerlösung.* Man löst 1 kg Rohrzucker in 650 ml vorher gekochtem dest. Wasser, setzt aus der Bürette 8 ml Salzsäure (1:10) zu und hält 2 Std bei 80—90°C. Dann neutralisiert man mit eingestellter 10%iger Natronlauge.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1342—1343 (1960) [Russisch]. — [2] Analyt. Chemistry **14**, 182 (1952); vgl. diese Z. **137**, 372 (1952/53). S. Eckhard

Für die getrennte Bestimmung von Niob und Tantal im Stahl geben S. Spauszus und M. Heimer[1] ein Verfahren an, bei dem zunächst die Erdmetallsäuren gemeinsam mit Wolfram abgeschieden und anschließend durch Aufschluß in Lösung gebracht werden. Die Trennung von Wolfram erfolgt nach dem Verfahren von A. R. Powell, W. R. Schoeller und C. Jahn[2] durch Fällung mit Magnesiumsalzlösung. Niob und Tantal werden dabei quantitativ gefällt und schließlich als Summe von $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ gewogen, während Wolfram, wie Versuche mit radioaktivem ^{185}W gezeigt haben, quantitativ in Lösung bleibt. Etwa anwesendes Titan wird mit den Erdsäuren mitgefällt. Titan bleibt aber bei dem unten beschriebenen Analysengang unberücksichtigt. Die Trennung von Niob und Tantal in der Lösung des Oxidgemisches geschieht unter Anwendung des stark basischen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis Wofatit SBW (4% DVB) in Anlehnung an das von M. J. Cabell und I. Milner[3] angegebene Verfahren. Mit Salzsäure-Flußsäure als Elutionsflüssigkeit gelingt, wie auch Kontrollversuche mit den radioaktiven Isotopen bestätigen, eine scharfe Trennung von Niob und Tantal. — *Ausführung.* Man löst entsprechend dem Gehalt an Nb und Ta 3—5 g Stahl in 60 ml Salzsäure (1:1), oxydiert mit 5 ml Salpetersäure (1:1) und dampft bis auf wenige Milliliter ein. Hierauf fügt man 30 ml Salzsäure (1:4) zu, erwärmt 30 min auf der Heizplatte, verdünnt mit 100 ml heißem Wasser, erhitzt weitere 30 min, filtriert unter Zusatz von etwas Filterschleim und wäscht mit heißer Salzsäure (1:10) weitgehend eisenfrei. Nach dem Glühen im Platintiegel raucht man SiO_2 mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, schließt den Rückstand mit 5 g Kaliumcarbonat auf und zieht die Schmelze mit 150—200 ml carbonathaltigem Wasser aus. Die Lösung wird auf etwa 50°C erwärmt, unter Rühren zunächst mit 24 ml Fällungslösung I [40 g NH_4Cl + 40 ml NH_4OH(0,91) in 500 ml], dann mit 25 ml Fällungslösung II [40 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 500 ml] versetzt, 30 min bei 50°C stehen gelassen und filtriert. Zum Waschen dient ein Gemisch von je 200 ml der beiden Fällungslösungen, das mit 2 g K_2CO_3 versetzt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt wird. Man versetzt dann Filter und Niederschlag mit 30 ml 25%iger Ammoniumchloridlösung, säuert mit Salzsäure (1:4) schwach an

und fällt die Niobate und Tantalate (zur Entfernung des Magnesiums) mit 30 ml gesätt. wäßriger Phenylarsinsäurelösung in der Wärme um. Nach 10 min wird filtriert, mit 1:1 verd. Phenylarsinsäurelösung gewaschen, verascht, bei 1000°C geglüht und als Summe $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ gewogen. 10—20 mg dieser Oxide werden mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und nach dem Erkalten in etwa 20 ml Mischsäure [740 ml Salzsäure (D 1,19) + 2,5 ml 40%ige Flußsäure, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt] unter schwachem Erwärmen gelöst. Die wieder abgekühlte Lösung wird auf die Austauschersäule gegeben. Diese besteht aus Wofatit SBW (Korngröße 0,10—0,20 mm), das man 12 Std lang in der Mischsäure hat quellen lassen. Das Harz wird in ein PVC-Rohr von etwa 12 mm ⌀ etwa 80 mm hoch eingefüllt. Man reguliert die Tropfgeschwindigkeit so, daß die 20 ml Lösung, gefolgt von etwa 10 ml Mischsäure, etwa 60 min zum Ausfließen brauchen. Dann eluiert man mit der Mischsäure (Durchlaufgeschwindigkeit 1 ml/min), bis ein Elutionsvolumen von 120 ml erreicht ist, wechselt die Vorlage und eluiert weiter (4 ml/min) bis zu einem Volumen von 480 ml. In den ersten 120 ml ist das gesamte Niob, in den 480 ml das gesamte Tantal enthalten. Ein Zwischenlauf von etwa 25 ml ist metallfrei. Man bringt die Eluate getrennt in je 50 ml 5—6%ige schweflige Säure, die eine Spatelspitze Borsäure und 5 Tr. Methylrotindicator enthält, neutralisiert mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung, erhitzt, hält 10 min in schwachem Sieden und läßt dann 1 Std in der Wärme stehen. Hierauf wird filtriert, mit etwa 150 ml heißer Salzsäure (1:10) gewaschen, getrocknet, verascht, bei 1000°C geglüht und als Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 gewogen. — Bei 8 Analysen ergaben sich 0,92 ± 0,03% Nb und 0,35 ± 0,03% Ta.

[1] Chem. Techn. **13**, 96—99 (1961). Dtsch. Amt f. Material- u. Warenprüf. Magdeburg u. Zentralinst. f. Gießereitechnik, Leipzig. — [2] Analyst **60**, 506 (1935). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 258 (1955); vgl. diese Z. **151**, 441 (1956).

H. Kurtenacker

Mit der spektrographischen Analyse von Ferrolegierungen (Ferrochrom, -niobium, -vanadium und -molybdän) und Chrom auf Nichteisenmetalle (Pb, Sn, Sb, Bi, As, Zn und Cd) befassen sich S. B. Šubina, A. B. Šaevic und E. P. Basova[1]. — *Arbeitsweise.* 80 mg oder ein entsprechendes abgemessenes Volumen der auf 150—200 mesh zerkleinerten Probe werden in die Bohrung (3 mm ⌀, 10 mm Tiefe) einer Kohleelektrode gebracht. Als Gegenelektrode dient ein Kohlestab von 6 mm ⌀. Bei einer Bogenstromstärke von 15—16 Amp. sind in 50 sec alle Verunreinigungen destilliert. Es wird nicht vorgefunkt. Bei der Bestimmung von *Zinn und Arsen in Ferrochrom* und in *Chrom und von Arsen in Ferroniobium* setzt man den Proben, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen, elementaren Schwefel in einer Menge von etwa 10% des Volumens der zu analysierenden Substanz zu. Bei der Analyse von *Ferrovanadium* und *Ferromolybdän* läßt sich der Spektrenuntergrund durch Zugabe von $^1/_4$—$^1/_2$ des Volumens an Graphit unterdrücken. Dadurch wird auch die Empfindlichkeit der *Zinnbestimmung* in diesen Legierungen erhöht. Als Spektrograph dient ein Quarzgerät mittlerer Dispersion bei einer Eintrittsspaltbreite von 0,01 mm. Zur Auswertung werden nur die Schwärzungen der Analysenlinien ohne Verwendung von Vergleichslinien und ohne eine Berücksichtigung des Untergrundes im Spektrum herangezogen. Die Analysenlinien sind mit einer Ausnahme bewährte Bogenlinien, von denen je nach Legierung und Arbeitsweise (Anwendung von Zusätzen) bestimmte empfohlen werden; für die Bestimmung des *Cadmiums* wird die Funkenlinie Cd II 2265,02 Å vorgeschlagen. Das mittlere Fehlerquadrat für 3 Bestimmungen wird mit 6—12% rel. angegeben. Die erreichten Nachweisempfindlichkeiten reichen von $1 \cdot 10^{-2}$ *(Antimon)* bis $5 \cdot 10^{-5}$ *(Wismut)*.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1364—1366 (1960) [Russisch]. Uralisches Lehr- und Forschungs-Inst. für Schwarzmetalle. S. Eckhard

Zur Analyse eisenhaltiger Carbonatsteine benutzen M. M. Sočevanova und V. G. Sočevanov[1] komplexometrische Methoden. Die Sesquioxide werden mit Urotropin ausgefällt und im Filtrat Calcium, Magnesium sowie Mangan bestimmt. Die Summe Ca-Mg ermittelt man mit Hilfe von Beryllon II IREA als Indicator, wobei die gewöhnlich anwesenden Metallionen, z.B. Cu und Ni, nicht stören. Arbeitet man in Gegenwart von Ascorbinsäure oder Hydroxylammoniumchlorid, so kann die Summe $Ca + Mg + Mn^{2+}$ quantitativ bestimmt werden. Zur *Calciumbestimmung* titriert man einen aliquoten Teil der Lösung auf Murexid, während *Mangan* im aliquoten Teil des Filtrates mit Hilfe von Formaldoxim colorimetriert wird. Das *Magnesium* ermittelt man rechnerisch aus der Differenz. Die ausgefällten Sesquioxide von *Al* und *Fe* löst man in Schwefelsäure und titriert die beiden Elemente komplexometrisch.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 543—545 (1960) [Russisch]. Geol. Inst. d. Akad. Wiss., UdSSR, u. Inst. f. Minerale. O. Gautsch

Zur einfachen und raschen Bestimmung hoher Phosphatgehalte, z. B. in Rohphosphat oder Trinatriumphosphat sowie zur Ermittlung des wasserlöslichen Phosphats in Superphosphat titriert K. Kadič[1] die bei der Reaktion $H_2PO_4^- + Ce^{3+} \rightarrow CePO_4 + 2\,H^+$ frei werdende Säure mit Lauge[2]. Bei dem Titrationsverfahren stören Na^+-Ionen in Konzentrationen $< 0{,}06$ m und $> 0{,}1$ m (negative Fehler), Fe^{3+}-Ionen (können weder mit Fluor noch mit Citronensäure maskiert werden), Citronensäure und größere Mengen SO_4^{2-}-Ionen (beide erschweren die Erfassung des Titrationsendpunkts); die auch störenden Al^{3+}-Ionen können durch Fluorzusatz maskiert werden. Ti, Ca, größere Mengen CO_3^{2-}- und kleinere Mengen SO_4^{2-}-Ionen sind ohne Einfluß. Bei der Analyse von Phosphaten können die störenden R_2O_3-Elemente an einer Ionenaustauschersäule (Wofatit FN) zurückgehalten werden. Die Analysenergebnisse weichen um weniger als 0,1% (rel.) von den gravimetrisch (als $Mg_2P_2O_7$) erhaltenen Zahlen ab. — *Ausführung. a) P_2O_5-Bestimmung in Trinatriumphosphat.* Man löst 2 g Probe in einem 250 ml-Meßkolben in 100 ml Wasser und 10 ml verd. Salzsäure (1 + 1) und ergänzt mit Wasser zur Marke. 50 ml dieser Lösung werden mit 100 ml Wasser und 13 Tr. Mischindicatorlösung (siehe unten) versetzt und mit 0,1 n Natronlauge bis zur Grünfärbung titriert. Man fügt dann 15 ml 5%ige Ceriumnitratlösung (siehe unten) zu, mischt und titriert die über dem $CePO_4$-Niederschlag befindliche Flüssigkeit mit 0,1 n Natronlauge bis zur selben grünen Färbung. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 3,55 mg P_2O_5. — *b) P_2O_5-Bestimmung in Rohphosphat.* Man erhitzt 1,5 g der gemahlenen Probe in einem 250 ml-Meßkolben mit 8 ml konz. Salpetersäure und 12 ml konz. Salzsäure, verdampft auf dem Sandbad zur Sirupkonsistenz, gibt nach dem Abkühlen 50 ml Wasser und 10 ml verd. Salzsäure (1 + 1) zu, erhitzt zum Sieden und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. 25 ml dieser Lösung werden durch eine Wofatit FN-Säule (20 × 1,5 cm) mit 10 ml/min Strömungsgeschwindigkeit filtriert. Eluat und Waschwässer (5mal je 25ml) werden wie oben weiter verarbeitet. — Eine Austauschersäule reicht für 4 Bestimmungen ohne Regenerierung aus. Zur Regenerierung behandelt man mit 250 ml Salzsäure (1 + 3) und wäscht dann säurefrei. — *c) Bestimmung von wasserlöslichem Phosphat im Superphosphat.* Etwa 8 g der zu analysierenden Probe werden in einem 1000 ml-Meßkolben mit 800 ml Wasser 30 min lang mechanisch geschüttelt oder über Nacht stehengelassen, worauf man mit Wasser zur Marke ergänzt und durch ein Faltenfilter filtriert. 50 ml des klaren Filtrats werden mit 1,0 g Kochsalz, 100 ml Wasser und 13 Tr. Mischindicatorlösung versetzt, wonach auf die oben beschriebene Weise titriert wird. Man titriert aber bis zur ersten *blauen* Färbung, weil sich der ausgeschiedene $CePO_4$-Niederschlag in Gegenwart von Sulfaten nur sehr langsam absetzt und die milchweiße Trübung die Erfassung des Titrationsendpunkts

schwierig macht. — Zur Vorbereitung der 5%igen *Cernitratlösung* löst man 25 g des reinen Salzes in 300 ml Wasser, filtriert durch ein Blaubandfilter und neutralisiert das etwas getrübte Filtrat nach Zusatz von 15 Tr. Mischindicator mit 0,1 n Natronlauge zur Grünfärbung. Die dabei entstandene Fällung wird durch ein Weißbandfilter beseitigt und die Färbung des Filtrats nach Verdünnung mit Wasser zu 500 ml gegebenenfalls wieder mit Natronlauge auf reines Grün gebracht. — Zur Herstellung des *Mischindicators* verreibt man 0,1 g Bromkresolgrün und 0,02 g Methylorange mit 5 ml 0,1 n Natronlauge bis zur Auflösung und verdünnt dann mit Wasser auf 100 ml.

[1] Chem. Průmysl **10**, 627—629 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Spolek pro chemickou a hutní výrobu (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion) Ústí n. L. (ČSSR). — [2] Rancke-Madsen, E., u. T. Kjaergard: Acta chem. scand. **7**, 735 (1953); vgl. diese Z. **143**, 55 (1954). M. Hřivnáč

Eine Arbeitsvorschrift zur schnellen Bestimmung von SiO_2, As, Fe, Co und Ni in verschiedenen Konzentraten eines As- und Co-haltigen Minerales vom Typ „Smaltine" wird von J. Robin, P. Dewasnes und P. Dévoré[1] empfohlen. In rohen Konzentraten, die etwa 50% As, je etwa 10% SiO_2, Fe und Co sowie etwa 1% Ni enthalten, sind auch Gehalte an Cu, Mo, Al, Ca, Mg, S, Mn, Zn, Pb, Au und Ag in der Größenordnung von 1% oder darunter zu erwarten. Zur Analyse gelangt etwa 1 g des Probegutes, das ein Prüfsieb Nr. 20 AFNOR (200 mesh ASTM; Maschenweite von 0,080—0,0074 mm) passiert hat und bei 110° C getrocknet wurde. Der Löseprozeß mit Königswasser (10 ml Salzsäure [D 1,19] + 10 ml Salpetersäure [D 1,33]) dauert etwa 30 min und soll bevorzugt in der Kälte, höchstens aber unter gelindem Erwärmen erfolgen. Man setzt der Lösung 10 ml Perchlorsäure (D 1,6) zu und dampft ungeachtet einer Bildung weißer Nebel auf etwa 2—3 ml ein. Arsenverluste sind dabei nicht zu befürchten. Auch die im anfallenden SiO_2 eingeschlossenen Mengen an Fremdsalzen sind nur gering. Man gibt nun das auf etwa 250—300 ml verdünnte Filtrat der SiO_2-Abscheidung auf eine Austauscher-Säule von 1 cm^2 Querschnitt (Kationenaustauscher Lewatit 100 S). Die Bestimmung des als Arsenat durchlaufenden Arsens erfolgt jodometrisch über die Titration des freigesetzten Jods mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Auf die Störanfälligkeit dieser Bestimmung in Anwesenheit von Chrom ist zu achten. Die Bestimmung des Chroms kann neben Arsenat colorimetrisch über den violetten Chrom(II)-Diphenylcarbazonkomplex erfolgen. — Zum Eluieren der Kationen wird vorzugsweise 2 n Salzsäure (2 ml/min) verwendet, wobei bereits 150 ml Lösung genügen, um alle Kationen, auch das Eisen, zu eluieren. In bekannten Anteilen des Eluates erfolgt die Bestimmung des Eisens nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid volumetrisch mit Kaliumdichromatlösung (Diphenylaminsulfonat als Indicator), die des Kobalts potentiometrisch mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und des Nickels gravimetrisch mit Dimethylglyoxim. Aus vergleichenden Untersuchungen über die elektrolytische und potentiometrische Kobaltbestimmung wird der letzteren eindeutig der Vorzug gegeben.

Über Tracer-Untersuchungen mit ^{60}Co zur Beurteilung dieser Arbeitsvorschrift für die schnelle Analyse von arsenhaltigen Kobaltmineralien berichten J. Robin, P. Lebreton und P. Dévoré[2]. Danach beträgt der beim Abscheiden der Kieselsäure im SiO_2 verbleibende Co-Anteil weniger als 0,1% und kann daher vernachlässigt werden. Beim Beladen einer Lewatit 100 S-Austauschersäule (12 ml Austauscher ausreichender Kapazität) ist der nichtgebundene Co-Anteil bei einer Acidität unter 0,3 n dann geringer als 0,1%, wenn die Laufgeschwindigkeit 7—10 ml/min nicht übersteigt. Dieser Anteil wächst auf 0,27% an, wenn die Laufgeschwindigkeit 15 ml/min beträgt und erreicht nahezu 20%, wenn die Acidität der Aufgabelösung auf 0,75 n ansteigt. Das Eluieren des Kobalts mit 2 n Salzsäure und einer Lauf-

geschwindigkeit von 7 ml/min ist bei 300 ml Eluat nahezu quantitativ. In weiteren 200 ml Eluat werden nur noch 0,08% Kobalt gesammelt. Die nach dieser Elution auf der Säule noch verbleibende ^{60}Co-Aktivität beträgt weniger oder gleich 0,1% der aufgegebenen Menge. Bei der selektiven Elution von Eisen mit 200 ml 0,25 n Oxalsäurelösung bei einer Laufgeschwindigkeit von 2 ml/min bleibt das Kobalt quantitativ auf der Kolonne und kann anschließend mit 150 ml 2 n Salzsäure bei gleicher Laufgeschwindigkeit eluiert werden. Nachprüfungen der geeigneten Acidität zur Elution von Kobalt bestätigen die bereits in inaktiven Versuchen ermittelten, guten Ergebnisse mit 2 n Salzsäure. Für die Laufgeschwindigkeit ergeben sich zwei besonders interessierende Schwerpunkte: Elutionsgeschwindigkeiten von 6—7 ml/min verlaufen in angemessenen Zeitspannen (1,25 Std) quantitativ und führen zu noch tragbaren Eluatmengen (500 ml). Bei Laufgeschwindigkeiten von nur 1—2 ml/min fallen bei ebenfalls quantitativer Trennung und ähnlicher Zeitspanne nur etwa 150 ml Eluat an. Die mit einer relativ unempfindlichen Zählanordnung (Endfensterzählrohr) aufgefundenen Ergebnisse sind in Tabellen und graphischen Darstellungen ausreichend belegt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1961**, 223—225. Soc. Électrochim., Ugine, Lab. Serv. Centr. Rech., Lyon (Frankreich). — [2] Bull. Soc. chim. France **1961**, 225—228. Soc. Électrochim., Ugine, Lab. Serv. Centraux Rech., Lyon (Frankreich).

A. Spang

Über die Bestimmung kleiner Scandiumgehalte in Wolframiten durch Neutronenaktivierungsanalyse berichten L. van Wambeke und G. Pinte[1]. — *Arbeitsweise.* Etwa 100 mg des gepulverten Minerals werden in Al-Kapseln verpackt und zusammen mit Aktivierungsstandards (jeweils etwa 1 mg Sc_2O_3) 1 Woche lang bei einem Fluß von $3 \cdot 10^{11}$ n · cm^{-2} · sec^{-1} (Reaktor EL 3 Saclay) bestrahlt. Die aktivierte Probe wird nach Zusatz von Sc-Träger mit 1 g Na_2O_2 im Nickeltiegel aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das dabei abgeschiedene WO_3 + SiO_2 wird durch Zugabe eines Überschusses Ammoniak wieder gelöst, wobei gleichzeitig die Hydroxide von Fe, Mn und Sc ausgefällt werden. Den Niederschlag zentrifugiert man ab, löst ihn in 8 n Salzsäure und trennt die störende ^{59}Fe-Aktivität durch 4malige Extraktion mit Äther ab. Zur Messung der das Sc enthaltenden wäßrigen Phase wird mit einem 100 Kanal-Spektrometer mit Bohrlochkristall der γ-Photopeak des ^{46}Sc (Halbwertszeit 85 Tage) bei 0,89 MeV aufgenommen. Die Nachweisempfindlichkeit der Meßanordnung liegt bei 0,1 μg Sc/l; die Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt 10—15%. Die Analysenergebnisse für einige Wolframitproben verschiedener Herkunft mit Sc_2O_3-Gehalten zwischen 0,1 und 90 ppm werden angegeben.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 1901—1902. Centre Commun Rech., Euratom, Saclay (Frankreich).

K. H. Neeb

Für die Titanbestimmung im Pigmentfarbstoff „Eisenoxidrot" empfiehlt J. Stabryn[1], einen aliquoten Teil der salzsauren Lösung der zu analysierenden Farbstoffprobe, nach Entfernung von $FeCl_3$ durch Äthylätherextraktion, im Medium von 1,8 m Ammoniumacetat zu polarographieren. Cu^{2+}-, Mn^{4+}-, V^{5+}-, Pb^{2+}-Ionen und die nach der Äthylätherextraktion zurückgebliebene kleine Menge Fe^{3+}-Ionen stören nicht. Dagegen darf die extrahierte Lösung keine NO_3^-- und SO_4^{2-}-Ionen sowie keine Alkalichloride enthalten. Man soll im Dunkeln extrahieren, da das vorhandene $FeCl_3$ zum Teil einer photochemischen Reduktion zu $FeCl_2$ unterliegen kann. Das polarographische Verfahren ist wegen seiner geringeren Störanfälligkeit der üblichen colorimetrischen (H_2O_2)-Methode vorzuziehen. — *Ausführung. a) Herstellung einer Stammlösung.* Etwa 2,5 g der zu untersuchenden Probe werden in 50 ml konz. Salzsäure + 4 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die

Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand nach Anfeuchten mit 5 ml konz. Salzsäure erneut zur Trockne abgeraucht und dann unter Erwärmen in 10 ml konz. Salzsäure gelöst. Diese sirupöse Lösung wird mit einer Mindestmenge konz. Salzsäure in einen 250 ml-Scheidetrichter gespült und mit 80 ml Äthyläther ausgeschüttelt. Man wäscht die Ätherschicht mit 10 ml Salzsäure (1:1) und wiederholt die Extraktion mit Äther an den vereinigten sauren Lösungen und Waschflüssigkeiten. Die verbliebene saure Lösung wird auf dem Wasserbad auf etwa 15 ml eingeengt, dann in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und dort nach Abkühlen mit Wasser zur Marke ergänzt. — *b) Analyse.* Zwei 50 ml-Meßkolben werden mit je 15 ml 6 m Ammoniumacetatlösung, 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung und 20 ml der Stammlösung beschickt; in einen dieser Meßkolben werden noch 5 ml Ti^{4+}-Standardlösung (siehe unten) einpipettiert. Nach Entfernung der Luft durch Wasserstoff werden die Lösungen kathodisch von −0,6 V bis −1,9 V polarographiert. — *c)* Die 0,01 m *Titan-Standardlösung* erhält man durch Schmelze von 0,8 g TiO_2 mit etwa 15 g Soda-Boraxgemisch (2:1), Lösen der Schmelze in 300 ml Schwefelsäure (1 + 3) und Auffüllen mit Wasser auf 1 l.

[1] Chem. Průmysl **10**, 584—585 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mährische chemische Werke n. p., Ostrava (ČSSR). M. Hřivnáč

Analyse von Vanadiumkontaktmassen. Z. Řezáč und J. Dvořák[1] haben bei der Analyse von Vanadiumkontaktmasse zuverlässige und genügend rasche Verfahren zur *Bestimmung von Eisen, Aluminium, Calcium, Natrium und Kalium* ausgearbeitet. Da die auf übliche Art mit Ammoniak vorgenommene Fällung von Eisen- und Aluminiumoxiden in Gegenwart von Vanadium immer zu Mitfällungen führt, scheiden die Verff. nach Zugabe von Thioglykolsäure[2] nur das Aluminiumoxid mit Ammoniak ab; Vanadium und Eisen bleiben in Form löslicher Thioglykolsäurekomplexe in Lösung. Das Eisen wird dann am photometrischen Weg (rotgefärbter Komplex mit Thioglykolsäure) nach Berücksichtigung des vorhandenen Vanadiums ermittelt. Die Calciumbestimmung kann in der Gegenwart von Vanadium auf übliche Weise (Fällung des Calciumoxalats in schwach saurem Medium) erfolgen oder auch am flammenphotometrischen Weg nach Beseitigung der störenden Begleitstoffe durch die Ionenaustauscher vorgenommen werden. Auf demselben Prinzip gründet sich auch die Natrium- und Kaliumbestimmung. — *Analysenvorschrift.* Man befeuchtet 1 g Vanadiumkontaktmasse in einer Platinschale mit 2 ml Schwefelsäure (1 + 1), fügt 20 ml Flußsäure zu und verdampft bis zur Bildung weißer Dämpfe; nach Zugabe von weiteren 20 ml Flußsäure wird zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand wird mit 3 g $K_2S_2O_7$ geschmolzen, das Schmelzgut in mit einigen Tropfen Salzsäure (1 + 1) angesäuertem Wasser gelöst und die Lösung mit Wasser zu einem Volumen von 250 ml ergänzt (Stammlösung A). — *Eisenbestimmung.* 25 ml der Lösung A werden in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke verdünnt. 25 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 1 ml 80%iger Thioglykolsäure und nach einigen Minuten mit 3 ml konz. Ammoniak versetzt. Die Extinktion der gefärbten Flüssigkeit wird am Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 50 gegen Wasser als Vergleichsmedium gemessen. Der Gehalt x der Probe an Fe_2O_3 (in mg/100 ml) wird aus dem Ausdruck $x = (E - 0{,}00123)\,(GV/100)/0{,}42$ berechnet, worin E die Extinktion, G die Probenmenge (in mg/100 ml) und V den %-Gehalt der Probe an Vanadium (z.B. nach Eder[3] bestimmt) bedeuten. — *Aluminiumbestimmung.* Man versetzt 100 ml der Lösung A mit 1 ml 80%iger Thioglykolsäure und fällt das Aluminium dann mit Ammoniak[2]. Der erhaltene Niederschlag wird nach Abfiltrieren und Waschen in verd. Salzsäure gelöst und die Fällung nach Zufügen einiger Tropfen Thioglykolsäure wiederholt. Dann wird erneut filtriert und gewaschen, worauf der Niederschlag samt dem Filter verascht,

bei 1100°C geglüht und als Al_2O_3 gewogen wird. — Falls *Titan* mitvorhanden ist, wird das geglühte, das TiO_2 enthaltende Aluminiumoxid nach der Wägung mit $K_2S_2O_7$ geschmolzen, das Schmelzgut in konz. Schwefelsäure gelöst und das Titan mit Wasserstoffperoxid photometrisch bestimmt; der gefundene Wert wird vom Oxidgewicht abgezogen. — *Calcium* kann nach der direkten Fällung als Oxalat (in schwach saurem Medium) auf bekannte Art manganometrisch bestimmt werden. Das vorhandene V^V wird durch die Oxalsäure zu V^{IV} reduziert, das mit der Oxalsäure einen löslichen Komplex bildet, der die Calciumfällung nicht stört. — Die Calciumbestimmung kann auch flammenphotometrisch erfolgen. Dazu wird die zu untersuchende, mit Wasserstoffperoxid versetzte Probenlösung durch eine Kationenaustauschersäule filtriert, an der Calcium und sämtliche Kationen haften bleiben, während das Vanadium mit den Anionen in das Eluat übergeht. Calcium wird aus der Säule mit Salzsäure (1 + 3) eluiert, der störende Einfluß von Al in dem Eluat wird durch Zufügen einer kleinen La-Menge[4] eliminiert. — *Natrium* und *Kalium* werden in der Lösung A nebeneinander flammenphotometrisch bestimmt. Die Störungen durch die Begleitkomponenten werden wesentlich vermindert, wenn man zur Aufstellung der Eichkurven Standardlösungen benutzt, deren Zusammensetzung der der analysierten Proben möglichst angepaßt ist.

[1] Chem. Průmysl **10**, 576—579 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSSR). — [2] Mayr, C., u. A. Gebauer: diese Z. **113**, 189 (1938). — [3] Eder, A.: Stahl u. Eisen **51**, 1236 (1931); vgl. diese Z. **98**, 139 (1934). — [4] Yofè, J., u. R. Finkelstein: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 166 (1958); vgl. diese Z. **169**, 124 (1959). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Indium und Zinn in Glycerin enthaltenden Bädern, die zur Plattierung (Herstellung von Metallüberzügen auf elektrolytischem Wege) dienen, arbeitet E. P. Cocozza[1] folgendermaßen: Indium wird nach Maskierung des Zinns durch Fluorid mit ÄDTA-Lösung unter Verwendung von Kupfer-PAN als Indicator nach dem Verfahren von H. Flaschka und H. Abbine[2] titriert. Die Zinnbestimmung erfolgt jodometrisch[3]. — *Ausführung. 1. Indiumbestimmung.* Die etwa 31 mg Indium enthaltende Probelösung wird mit 2%iger Salzsäure auf 50 ml verdünnt. Man setzt 0,7 g Natriumfluorid und 1 ml gesätt. Natriumacetatlösung zu, stellt den p_H-Wert mit Eisessig auf 2,5 ein, erhitzt, fügt je einige Tropfen 0,01 m Cu-ÄDTA-Lösung (gleiche Teile 0,02 m $CuSO_4$- und 0,02 m ÄDTA-Lösung mischen) sowie 0,1%ige PAN-Lösung in 95%igem Alkohol zu und titriert sofort mit 0,02 m ÄDTA-Lösung auf gelbe Färbung. — *2. Zinnbestimmung.* Die 75 mg Zinn enthaltende Probe verdünnt man mit 0,5%iger Salzsäure auf 200 ml, neutralisiert mit Ammoniaklösung gegen Methylrot, filtriert die Zinnsäure ab, löst in Salzsäure (1:1), setzt 35 ml konz. Salzsäure zu, fügt noch 55 ml Wasser, 5 ml konz. Schwefelsäure und 5 g Eisenpulver zu, kocht 20 min und läßt unter Stickstoff abkühlen. Man versetzt mit Stärkelösung und 5 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert sofort mit 0,1 n KJ—KJO_3-Lösung. Der mittlere relative Fehler beträgt 0,4% für Indium bzw. 0,5% für Zinn.

[1] Chemist-Analyst **49**, 124—126 (1960). Philco Corp., Lansdale, Pa. (USA). — [2] Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z. **156**, 357 (1957). — [3] Furman, N. H.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, Van Nostrand, Princeton, 5. edit., Vol. 1, S. 969—970 (1939). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Cyanamidderivaten in Kalkstickstoffdüngemitteln schlagen F. Yamazoe und J. Imai[1] folgende Verfahren vor. *1. Melaminfällung* mit Essigsäure (p_H 3,5); *2. Guanidinfällung* mit Ammoniumpikrat in ammoniakalischer Lösung nach Entfernung von Calcium als Carbonat; *3. Dicyanodiamidextraktion*

mit Aceton, Umwandlung des Extraktes mittels Salpetersäure zu Guanylharnstoffnitrat und Wägung als Pikrat; 4. Gemeinsame Fällung von Guanlyharnstoff, Guanidin und Melamin als Pikrat bei p_H 5 und Berechnung von Guanylharnstoff.

[1] Jap. Analyst **9**, 877—883 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sect. Soils Fertilizers, Nat. Inst. Agric. Sci. (Japan). W. Grütz

Eine Methode zur spektralphotometrischen Bestimmung von Cyanamid entwickeln D. A. Buyske und V. Downing[1]. Sie beruht auf der Messung des roten Farbkomplexes, der bei der Reaktion von Cyanamid mit Trinatriumpentacyanoamminferrat, $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ („Ferrat") in Carbonatpuffer vom p_H 10,5 gebildet wird. — *Ausführung.* Die Standard-Cyanamidlösung wird hergestellt aus 20 mg reinem, gepulvertem Calciumcyanamid und 20 ml 0,1 n Salzsäure. Nach Einstellung des p_H-Wertes auf 7 mit 1 n Natronlauge wird das Volumen mit Wasser auf 100 ml ergänzt. — *Gewinnung der Cyanamidlösungen.* a) 30 g *Boden* werden mit 100 ml 0,1 n Salzsäure 30 min kräftig gerührt, filtriert und das Filtrat mit Natronlauge auf p_H 7 eingestellt. b) *Blut* wird in einer Glasstöpselflasche aufgefangen, welche Natriumfluorid als Anticoagulans enthält, und mit dem gleichen Volumen 10%iger wäßriger Trichloressigsäure kräftig geschüttelt. Man läßt 20 min stehen und zentrifugiert dann 10 min bei 2100 U/min. Der Überstand wird durch Whatman-Papier Nr. 2 filtriert und mit Natronlauge auf p_H 7 eingestellt. — c) *Urin* wird, wenn seine Färbung gering ist, direkt verwendet oder mit konz. Salzsäure auf p_H 2 gebracht und mit der 10fachen Menge Äthylacetat extrahiert; das Äthylacetat muß vorher mit 0,01 n Salzsäure äquilibriert werden. Der Ester wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand nach Aufnahme in Carbonatpuffer direkt verwendet. — Ausführung der *Bestimmung.* Man gibt 0,1—0,5 ml der Cyanamidlösungen in Reagensgläser, die 2,0 ml Carbonatpuffer (0,2 m Sodalösung mit konz. Salzsäure auf p_H 10,5 eingestellt) und 0,2 ml wäßrige 0,2 m „Ferrat"lösung enthalten, und ergänzt das Volumen auf 3,5 ml. Die Blindlösung besteht aus 2 ml Puffer, 0,2 ml „Ferrat"lösung und 1,3 ml Wasser. 45 min nach der Mischung werden die Extinktionen in einem Spektralphotometer (Beckman, Modell B) bei 530 nm gegen die Blindlösung gemessen. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm$ 5%. Ähnliche Verbindungen (Guanidin, Harnstoff) stören nicht. Natriumnitroprussiat gibt die gleiche Reaktion mit 25% Empfindlichkeit.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1798—1800 (1960). Exp. Therap. Res., Lederle Lab., American Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA). A. Niemann

Zur Sulfatbestimmung in Bodenextrakten durch Trübungsmessung schlagen F. D. Bartlett und J. R. Neller[1] folgende *Arbeitsweise* vor. Zu 40 g gesiebtem, lufttrockenem Boden fügt man 160 ml Morgan's Natriumacetatlösung in verd. Essigsäure[2] zu, schüttelt 30 min, filtriert oder zentrifugiert und vermischt den zuweilen gefärbten Extrakt mit 6 g Bariumchloridkristallen (20—30 mesh). Man schüttelt nun ab und zu um und bestimmt nach 30 min die Trübung. Noch 0,2 ppm Sulfat können erfaßt werden.

[1] Soil Sci. **90**, 201—204 (1960). Agric. Exp. St., Univ. of Florida (USA). — [2] Morgan, M. F.: Chemical Soil Diagnosis by Universal Soil Testing Systems. Connecticut Agr. Expt. Sta. Bull. 450, 1941. W. Grütz

Zur Bestimmung von Molybdän in Pflanzen verwenden E. J. Benne und E. I. Linden[1] folgende *Arbeitsweise.* 1—5 g der Probe, die nicht mehr als 35 µg Molybdän enthalten sollen, werden in ein 200 ml-Hochform-Becherglas (Pyrex) eingewogen. Zwei Blindproben laufen bei der Bestimmung mit. Je nachdem die Einwaage 1, 2 oder 5 g betragen hat, versetzt man mit 10, 15 oder 35 ml konz. Salpetersäure, läßt bedeckt 15 min stehen und erhitzt anschließend im Dampf-

bad, bis (nach etwa 2 Std) der größte Teil der Probe gelöst ist. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, versetzt mit 6 ml 70—72%iger Perchlorsäure und bringt die Mischung erneut zum Sieden. Der Aufschluß ist beendet, wenn die Lösung farblos geworden oder schwach gelb gefärbt ist. Man verdampft dann zur Trockne, löst in wenig Wasser in der Siedehitze, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, säuert mit 6 n Salzsäure gerade an und fügt 8,2 ml Salzsäure im Überschuß zu. Die Konzentration an Salzsäure soll etwa 3% betragen. Man versetzt mit 2 ml gesätt. Natriumfluoridlösung, 1 ml Eisen(II)-Lösung (0,7022 g Eisenammoniumsulfat-6-Hydrat + 1 ml Schwefelsäure auf 1 Liter), überführt die Lösung in einen 125 ml-Scheidetrichter und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Nach Zugabe von 4 ml 20%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt man mit 1,5 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 10 ml 20%ige Salzsäure, auf 50 ml mit Wasser verdünnt), fügt genau 15 ml Isoamylalkohol zu, verschließt den Scheidetrichter, schüttelt 1 min und verwirft die wäßrige Schicht nach Trennung der Phasen. Die alkoholische Schicht wird mit frisch hergestellter 0,8%iger Zinn(II)-chloridlösung gewaschen, in ein Zentrifugenglas übergeführt und 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. Die völlig wasserfreie und klare Lösung wird gegen Isoamylalkohol bei 465 nm gemessen und das Ergebnis an Hand einer Eichkurve unter Berücksichtigung der Blindwerte ermittelt. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen aliquote Teile einer Molybdänstammlösung [0,0920 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$/500 ml].

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 510—511 (1960). Agric. Exp. Stat., State Univ. East Lansing, Mich. (USA). Annemarie Hollstein

Pflanzliche Phenolsäuren trennen und identifizieren R. K. Ibrahim und G. H. N. Towers[1] durch zweidimensionale Papierchromatographie. — *Arbeitsweise.* Man gibt Blätter oder ganze Pflanzen in kochendes 80%iges Äthanol, kocht unter Rückfluß, filtriert und dampft den Extrakt ein. Den Rückstand hydrolysiert man mit 2 n Salzsäure 1 Std auf dem Wasserbad unter Rückfluß und extrahiert 6 Std mit Äther. Alkalische Hydrolyse erhält man durch 5stündiges Behandeln des Rückstandes bei Zimmertemperatur unter Stickstoffatmosphäre. Man extrahiert wie oben mit Äther, bringt aber das alkalische Hydrolysat vorher mit Salzsäure auf p_H 2. Den Ätherextrakt wäscht man mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet ihn ein und nimmt mit einem kleinen Volumen Äthanol auf. Die alkoholische Lösung bringt man auf Whatman-Papier Nr. 1, chromatographiert in einer Richtung mit Benzol-Essigsäure-Wasser (6:7:3) und in der zweiten Dimension mit Natriumformiat-Ameisensäure-Wasser (10:1:200). Die Chromatogramme trocknet man ohne zu erhitzen. Duplikate besprüht man mit 1%iger Eisen(III)-chlorid-, Diazo-p-nitranilin- oder Diazosulfonsäurelösung. Charakteristische Fluorescenz kann man im UV-Licht beobachten.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **87**, 125—128 (1960). Univ. Montreal, Botany Dept. (Canada). W. Grütz

Zur Bestimmung von Eisen, Nickel und Vanadium in Erdölen empfehlen J. S. Forrester und J. L. Jones[1] colorimetrische Methoden, und zwar für Nickel die Bestimmung mit α-Furildioxim, für Vanadium die Bestimmung mit 3,3'-Dimethylnaphthidin und für Eisen die mit Bathophenanthrolin. — *Ausführung.* Man erhitzt 0,2—2,0 g mit 2 ml gesätt. Kochsalzlösung, 20 ml Salpeter- und 15 ml Perchlorsäure vorsichtig, bis etwa 6 ml zurückgeblieben sind, fügt 10 ml Wasser hinzu, kocht das Chlor aus und verdünnt auf 25 ml mit Wasser. — Zur *Eisenbestimmung* versetzt man 5 ml dieser Lösung mit 2 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung und 8 ml 10%iger Natriumacetatlösung. Bei p_H 3—4 versetzt man mit 4 ml *Bathophenanthrolinlösung* (1 ml = 1 μg Fe), extrahiert mit 6 ml

Isoamylalkohol und mißt die Extinktion der organischen Schicht bei 533 nm gegen den Reagentienblindansatz. — Zur *Nickelbestimmung* versetzt man 10 ml der Stammlösung mit 5 ml 10%iger Natriumcitratlösung, 5 Tr. Phenolphthaleinlösung und 3 Tr. konz. Ammoniak, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge bis zur Rotfärbung und gibt 3 Tr. Natronlauge im Überschuß zu. Danach werden 3 ml einer 1%igen Lösung von *α-Furildioxim* in 60%igem Äthanol zugesetzt. Die Bestimmung erfolgt nach Extraktion mit Chloroform bei 435 nm gegen den Reagentienblindwert. — *Vanadium.* Man versetzt 10 ml der Zersetzungslösung (10% Perchlorsäure sind notwendig) mit 2,5 ml Phosphorsäure und 2,5 ml 0,1%iger Lösung von *3,3'-Dimethylnaphthidin* in Eisessig. Man füllt auf 25 ml auf und liest nach 15 min bei 550 nm gegen den Reagentienblindwert ab.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1443—1446 (1960). Esso Res. Labs., Esso Standard, Div. Humble Oil & Refining Co., Baton Rouge, La. (USA). O. Abel

Zur Mikrobestimmung von Chlorverbindungen in Erdölfraktionen verbrennen H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner[1] die Probe in einer Knallgasflamme und ermitteln das Chlorid nach einer potentiometrischen Nullmethode. Eine 5 ml-Probe kann in 3 min verbrannt und der Chloridgehalt von 1—10 ppm in weniger als 1 min ermittelt werden, bei einer Standardabweichung von 0,1 ppm. Bei konzentrierteren Lösungen beträgt der relative Fehler etwa 1%. — *Apparatur.* Ein Beckman-Brenner Nr. 2030 wird mit 1,1 at O_2 und 0,3 at H_2 betrieben. Die Flamme brennt in ein einseitig offenes, waagerecht liegendes Vycor-Rohr, das durch ventilator-gekühlte Schliffe mit einem wirksamen Kondensator verbunden ist (Fiedrichs-Kühler mit äußerem Wassermantel). An den schräg angeordneten Kühler schließt sich ein einfacher Abscheider an, in dem sich Kondensat und Gas trennen. Das Kondensat tropft in einen 50 ml-Meßkolben, der mit 5 ml einer 10 m Schwefelsäure beschickt ist. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird vom Brenner durch eine lange Injektionsnadel aus einer geneigten Viole angesaugt. Diesem Fläschchen ist ein Sodaröhrchen vorgeschaltet, damit kein HCl aus der Laborluft angesaugt werden kann. Der Brenner selbst wird durch eine Teslaspule elektrisch gezündet, wobei seine Mündung aus der Ebene des Brennrohrs gekippt ist. Während des Betriebes ist der Brenner zum Strahlungsschutz mit einer Keramikplatte, die mit Platinfolie überzogen ist, gegen das Vycor-Rohr hin abgedeckt. Weitere Einzelheiten finden sich in der Originalarbeit. Die potentiometrische Nullmethode zur Chloridbestimmung wird von den Verff. an anderer Stelle angegeben[2].

[1] Analyt. Chemistry **32**, 281—284 (1960). Dept. Chem. and Chem. Engng., Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Malmstadt, H. V., u. J. D. Winefordner: J. Amer. Water Works Assoc. **51**, 733 (1959). H.-J. Drewitz

Die bei der Oxydation von n-Butan in gasförmiger oder flüssiger Phase entstehenden Reaktionsprodukte untersucht Ju. D. Norikov[1] mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. — *Arbeitsweise.* Trägergas ist Wasserstoff (60 ml/min). Der Detektor mißt die Wärmeleitfähigkeit. Die Säule besteht aus einer nichtrostenden Stahlspirale (Länge 1,5 m, ∅ 6 mm), gefüllt mit Diatomit-Ziegelmehl (Körnung 0,5 mm) und verursacht einen Druckabfall von 300 mm Wassersäule. Als stationäre Phase bewährt sich 20 Gew.-% Triäthylenglykol auf Diatomit. Die Versuchstemperatur beträgt etwa 100° C bei den Eichgemischen. Die quantitative Auswertung erfolgt über die Peak-Fläche. Bei der Analyse der Oxydationsprodukte dagegen wird nicht bei der gleichen Temperatur gearbeitet (60—70° C; 100—130° C). Die Analysendauer läßt sich so verkürzen.

[1] Zavodskaja Laborat. **27**, 28—30 (1961) [Russisch]. Inst. Physik. Chem. Akad. Wiss. USSR. H.-J. Drewitz

Die Bestimmung von Halogen in Polymeren und anderen Erdölprodukten durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und nachfolgende potentiometrische Titration führen E. W. Seefield und J. W. Robinson[1] aus. Die Verbrennung wird mit zwei Öfen (510° und 980° C) bewerkstelligt. Man wägt die Probe (bis zu 20 g) in ein Verbrennungsschiffchen ein, schiebt dieses im Verbrennungsrohr bis zur Mitte des ersten (510° C) vorgeheizten Ofens und verbrennt 5—10 min im Sauerstoffstrom (3 l/min). Dann schiebt man das Schiffchen in den zweiten Ofen und erhitzt weitere 10 min. Man fängt die Verbrennungsgase in 100 ml alkalischer Hydrazinsulfatlösung (2% Natronlauge und 0,5% Hydrazinsulfat) auf. Nach der Verbrennung überführt man die Absorptionsflüssigkeit quantitativ in ein 400 ml-Becherglas, setzt 100 ml Aceton zu und neutralisiert mit konz. Salpetersäure gegen Methylorange. Man titriert die Lösung potentiometrisch unter Verwendung einer Glas- und einer Silberelektrode mit 0,01 n Silbernitratlösung. Ein Reagentienblindwert muß bestimmt und abgezogen werden. Chlor und Brom können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,12% bestimmt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 301—305 (1960). Esso Res. Labs., Esso Standard, Div. of Humble Oil and Refining Co., Baton Rouge, La. (USA).

Ursula Baumann

Die Bestimmung von Zuckern in Holzcellulose-hydrolysaten ist nach J. E. Jeffery, E. V. Partlow und W. J. Polglase[1] auf papierchromatographischem Wege mit anschließender Reflexionsmessung des angefärbten Chromatogramms möglich. Die Hydrolyse wird mit 77%iger Schwefelsäure zunächst bei Zimmertemperatur und nach dem Verdünnen im siedenden Wasserbad durchgeführt. Das Hydrolysat wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Dann wird auf Schl. & Sch.-Papier YD 598 mit Butylacetat-Pyridin-Äthanol-Wasser (8:2:2:1) 16—24 Std chromatographiert. Das Chromatogramm wird nach dem Trocknen in warmer Luft 2 Std in eine Feuchtekammer gehängt, luftgetrocknet und in einer 0,7% Anilin und 1,4% Monochloressigsäure enthaltenden Diäthylätherlösung angefärbt. Das luftgetrocknete Chromatogramm kommt wiederum 2 Std in die Feuchtekammer, wird bei 110° C getrocknet und schließlich im Beckman-Spektrophotometer, Modell B mit Reflexionszusatz, bei 375 nm ausgemessen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1774—1777 (1960). Olympic Res. Div., Rayonier Incorp., Shelton, Wash. (USA).

Margot Zimmermann

Zur raschen Identifizierung von Celluloseestern und -äthern benutzen E. B. Mano und L. C. O. C. Lima[1] ein papierchromatographisches Verfahren. Es werden Arbeitsvorschriften für den Nachweis von *Cellulose-acetat*, *Cellulose-acetat-butyrat*, *Cellulose-nitrat*, *Äthylcellulose*, *Methylcellulose*, *Hydroxyäthylcellulose*, *Carboxymethylcellulose* und *Cellulose* angegeben. In einem Analysenschema sind die Nachweise so miteinander kombiniert, daß in einem Gemisch aller oben angeführten Verbindungen jeder Bestandteil eindeutig identifiziert werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1772—1773 (1960). Inst. Nat. Technol., Lab. Borracha e Plasticos, Rio de Janeiro (Brasilien).

Margot Zimmermann

Die Qualität von Bienenwachsen prüfen J. Deshusses und P. Desbaumes[1] mittels *Säulenchromatographie an Aluminiumoxid*. Die Wachse dürfen 9—15% natürliche Kohlenwasserstoffe enthalten, wenn sie nicht verfälscht sind. — *Arbeitsweise*. Man erhitzt 0,3 g der Probe mit 1 g festem Kaliumhydroxid, 25 ml absol. Alkohol und 50 ml Benzol 2 Std am Rückfluß. Man überführt die Lösung quantitativ (Kolben mehrmals mit je 100 ml warmem Wasser ausspülen) in einen Scheidetrichter, säuert mit Salzsäure an und trennt die Benzolschicht ab. Die wäßrige

Phase schüttelt man dreimal mit je 20 ml Chloroform aus, vereinigt Benzol- und Chloroformextrakte, filtriert und dampft sie auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man nimmt den Rückstand in 50 ml Benzol auf und chromatographiert die Lösung an einer Aluminiumoxidsäule (27 cm lang, 14 mm ⌀, 28 g Al_2O_3). Das Al_2O_3 aktiviert man vorher durch einstündiges Erhitzen auf 500° C. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 150 ml/30 min betragen. Dann eluiert man mit 100—125 ml Benzol bis zu einem Volumen von 150—175 ml Eluat, engt auf dem Wasserbad ein und überführt das Konzentrat quantitativ in einen gewogenen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben. Man dampft zur Trockne ein und wägt nach dem Erkalten aus.

[1] Parfümerie u. Kosmet. **42**, 79—82 (1961). Kantonslab., Genf (Schweiz).
URSULA BAUMANN

Zur Bestimmung von Wasser in Plastikmaterial geben V. W. REID und L. TURNER[1] eine Karl-Fischer-Titration in einer besonderen Apparatur (Abb. 1) an. Die Probe wird im Stickstoffstrom bei 120° C erhitzt und das Wasser in einer Fischer-Zelle absorbiert, wo es potentiometrisch mit Dead stop-Endpunktsanzeige[2] titriert wird. — *Ausführung.* Man erhitzt das Ölbad auf einer Heizplatte so, daß

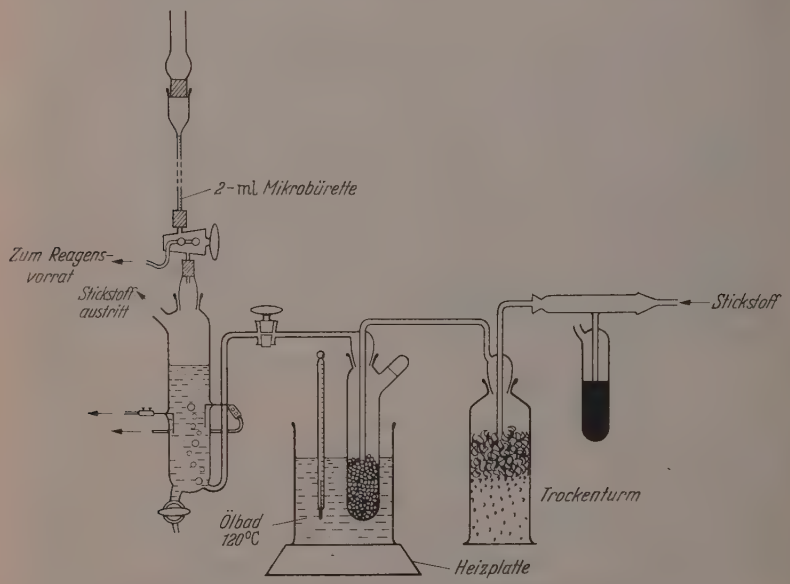

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Wasser in Plastikmaterial nach REID u. TURNER

eine Temperatur von 120° C eingehalten wird. In die Zelle gibt man 20 ml Karl-Fischer-Reagens (nach E. D. PETERS und J. L. JUNGNICKEL[3], 1 ml entspricht 3 mg Wasser; die Lösung wird täglich neu eingestellt) und stellt den Stickstoffstrom auf eine Geschwindigkeit von 0,5 ml/min ein. Der Stickstoff wird über Magnesiumperchlorat getrocknet. Innerhalb von 15 min wird die Apparatur wasserfrei gemacht und durch Zugabe von 0,1 ml-Anteilen Karl-Fischer-Reagens die Zelle auf den Nullpunkt einreguliert. Dann gibt man durch den seitlichen Ansatz schnell etwa 20 g Plastikmaterial in das erhitzte Gefäß, liest die Bürette ab und

titriert in 0,1 ml-Anteilen, bis der Endpunkt 15 min konstant ist. Die Bestimmung dauert etwa 30 min. Bei Wassergehalten von 0,0—0,5% wird eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ erreicht.

[1] Analyst **86**, 36—39 (1961). Petrochem. Ltd., Carrington Res. Lab., Urmston, Manchester (England). — [2] MITCHELL jr., J., u. D. M. SMITH: Aquametry, p. 86, Intersci. Publ. Inc., New York 1948. — [3] Analyt. Chemistry **27**, 450 (1955).

MARGOT ZIMMERMANN

Über die Bestimmung von Additiven in Polyäthylen durch Absorptionsspektroskopie berichten H. L. SPELL und R. D. EDDY[1]. Die Prüfung von Extraktionsmitteln und -zeiten ergab, daß Ionol (2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol) und Santonox [4,4-Thiobis(6-tert.-butyl-m-kresol)] am besten mit Schwefelkohlenstoff, weniger gut mit Isooctan, extrahiert werden, während Oleamid (9-Octadecenamid) mit Tetrachlorkohlenstoff aus den gemahlenen Polyäthylenproben (etwa 50 mesh) durch Schütteln bei Raumtemperatur in etwa 60 min extrahiert wird. Die Absorptionsmaxima liegen von *Ionol* bei 8,65 μ, von *Santonox* bei 8,45 μ und von *Oleamid* bei 5,9 μ. Letzteres kann auch noch bei 2,9 μ, aber nur mit einem Zehntel der ersten Intensität gemessen werden. Die mit Isooctan extrahierten Kresole Ionol und Santonox absorbieren beide im UV-Bereich stark bei 285 bzw. 286 nm. Santonox kann mit der gleichen Menge 1 n Natronlauge aus der Isooctanphase extrahiert und in der alkalischen Lösung bei 267 nm gemessen werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1811—1814 (1960). The Dow Chemical Co., Freeport, Tex. (USA).

A. NIEMANN

Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Polyoxyäthylen in nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffen gelingt M. E. GINN, C. L. CHURCH jr. und J. C. HARRIS[1] durch aufsteigende Papierchromatographie. — *Arbeitsweise.* 25 g der zu untersuchenden Probe werden 5—6mal mit je 50 ml 90% gesätt. Natriumchloridlösung extrahiert, wobei jedesmal nach dem Schütteln der Scheidetrichter 15—30 min in kochendes Wasser getaucht und die untere Salzlösung heiß abgelassen wird. Die vereinigten Salzlösungen werden mit Isopropylalkohol extrahiert. Dann gibt man die Isopropylalkohollösung zum Entsalzen durch eine Ionenaustauschersäule und dampft den Durchlauf zur Trockne ein. Der Rückstand wird zu einer 5%igen Lösung in Aceton gelöst und in Anteilen von 0,01 ml auf Whatman-Papier Nr. 1 (23×26 cm) aufgetragen. Das Papier wird zu einem Zylinder aufgerollt und in eine Petri-Schale mit 35 ml Laufmittel (obere Phase eines Gemisches aus Eisessig, Wasser und 1-Butanol, 1:5:4, das 72 Std gestanden hat) gebracht und unter einer Glasglocke 5 Std bei Zimmertemperatur entwickelt. Man zeichnet die Lösungsmittelfront an, trocknet das Papier und besprüht mit einem Reagens aus 50 ml 0,606% Wismuthydroxynitrat in 71%igem Eisessig, 50 ml 50%iger KJ-Lösung, 200 ml Eisessig und 500 ml Wasser. Nach dem Trocknen werden die Flächen der Flecke mit einem Planimeter ausgemessen. Gleichzeitig läßt man Standardlösungen mit reinen Polyäthylenglykolen verschiedenen Molekulargewichts in geeigneten Konzentrationen mitlaufen. Für unbekannte und sehr unterschiedliche Proben wählt man einen Bereich von 2,5—20% Polyäthylenglykol und erreicht eine Genauigkeit von 5%, während im Bereich von 12,5 μg (2,5%) bis 50 μg (10%) eine Bestimmung auf 1% genau möglich ist. Die Genauigkeit der Auswertung wird bei photometrischer Messung direkt am Papier oder nach Elution nicht vergrößert. Der R_f-Wert des Polyäthylenglykols ist etwas abhängig vom Molekulargewicht, so daß schon anhand der R_f-Werte die einzelnen Typen unterschieden werden können. Polyäthylenglykol 300 z. B. zeigt einen R_f-Wert von 0,6, während Polyäthylenglykol 1540 R_f 0,4 hat. Bei den abzutrennenden nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffen ist eine ähnliche Tendenz zum Absinken der R_f-Werte

bei steigender Länge der hydrophoben Kette bemerkbar. Hier sind die Unterschiede jedoch bei 5—30 Äthylenoxideinheiten nicht größer als 0,1 R_f, so daß immer nur ein Fleck für die oberflächenaktiven Stoffe erscheint.

[1] Analyt. Chemistry **33**, 143—145 (1961). Res. Engng. Div., Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die Analyse von Alkydharzen führen H. P. KAUFMANN und F. J. BÜSCHER[1] in Anlehnung an die Methode von H. P. KAUFMANN und Z. MAKUS[2] papierchromatographisch durch. Die Alkydharze werden direkt auf dem Papier verseift und die Fettsäuren papierchromatographisch getrennt. — *Ausführung.* 150—200 µg der Alkydharze werden auf Schl. & Sch.-Papier 2043b mgl aufgetropft und mit Hilfe eines Wattebausches mit 10%iger Kalilauge in Glycerin betupft. Der Papierstreifen wird zwischen 2 Glasplatten gepreßt und 1½—2 Std auf 90°C erwärmt. Nach dem Abkühlen legt man das Papier etwa ½ Std in 2 n Salzsäure, wäscht neutral und trocknet. Danach wird das Papier mit Undecan partiell so imprägniert, daß die Auftropfstelle nicht benetzt wird. Jetzt werden die *Fettsäuren* (Stearinsäure, Palmitin + Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure) in dem schon früher beschriebenen System Eisessig-Acetonitril-Undecan getrennt, mit Kupferacetat und alkoholischer ammoniakalischer Rubeanwasserstofflösung angefärbt und nach A. SEHER[3] photometrisch bestimmt. — Gleichzeitig sind die zur Herstellung der Alkydharze verwendeten *Öle* in 2%iger benzolischer Lösung mitchromatographiert worden. Aus dem Ergebnis entnimmt man, daß die prozentualen Verhältnisse nach der Kochung nicht bemerkenswert verändert sind. — Die Trennung von kritischen Paaren nach der Hydrierdifferenzmethode mit kolloidem Palladium hatte keinen Erfolg. Andere Methoden sollen noch versucht werden.

[1] Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 1141—1143 (1960). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster/Westf. — [2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **317**, 39 (1959); vgl. diese Z. **180**, 380 (1961). — [3] Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 855 (1959); vgl. diese Z. **178**, 132 (1960/61). MARGOT ZIMMERMANN

Eine Methode zur Bestimmung von geradkettigen und verzweigten Alkylbenzolsulfonaten in Detergentien und Abwässern beschreiben C. P. OGDEN, H. L. WEBSTER und J. HALLIDAY[1]. Die Sulfonate aus Abwässern werden über eine Aktivkohlesäule abgetrennt und spektralphotometrisch im IR-Bereich bestimmt. — *Ausführung.* Von Handelsdetergentien werden Proben von 1 g in 1 Liter Wasser gelöst. 100 ml davon werden mit 25 ml konz. Salzsäure 1 Std schwach gekocht. — *Abwasserproben* werden zur Verhinderung bakterieller Zersetzung mit 2 ml 5%iger Quecksilber(II)-chloridlösung auf 10 l versetzt und mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Std über eine Kohlesäule gegeben (50 cm lang, 2,5 cm ∅), die mit Nuchar C190 (30 mesh) gefüllt ist. Die Sulfonate werden durch 2,5 l einer Mischung von Methanol-Chloroform-Ammoniak (D 0,880) (2000:500:25) mit einer Geschwindigkeit von 25—30 ml/min eluiert. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und mit 25 ml konz. Salzsäure 1 Std schwach gekocht. — Die salzsaure Lösung (jetzt 90 ml) wird unter Nachspülen mit Wasser auf 100 ml und 2mal 10 ml Äthanol quantitativ in einen Schütteltrichter übergeführt und von Verunreinigungen durch Schütteln mit 50 und 15 ml Petroläther befreit. Der Petrolätherextrakt wird jedesmal mit 15 ml Wasser + 15 ml Äthanol zurückgewaschen und verworfen. Die sulfonathaltige wäßrige Phase wird mit 1 ml Heptylamin und 70 ml Wasser versetzt (das Äthanol : Wasserverhältnis soll jetzt 1:4 betragen) und mit 100 ml und 4mal 50 ml Petroläther erschöpfend extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels auf dem Dampfbad wird der Rückstand in 50 ml Methanol gelöst. Von dieser Lösung werden a) 5 ml, b) 25 ml

eingedampft; a) in 5 ml Schwefelkohlenstoff, b) in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und a) bei 9,9 μ, b) bei 7,31 μ gemessen. a) ergibt den Anteil aller Alkylbenzolsulfonate, b) den Gehalt an verzweigten Alkylbenzolsulfonaten. Verzweigte AS., % = 20 b/a, unverzweigte AS., % = 100 — 20 b/a.

[1] Analyst **86**, 22—29 (1961). Chem. Div., Thomas Hedley & Co., Ltd., New Castle-upon-Tyne (England). A. NIEMANN

Den Nachweis geringer Mengen schwefelhaltiger anionischer Detergentien führen J. RENAULT und L. BIGOT[1] an Hand der *Umsetzung mit Triphenyl-2,3,5-tetrazoliumchlorid (TPT)*. Die dabei entstehenden Salze können mit Dibrom-1,2-äthan extrahiert werden. Das Tetrazoliumkation wird durch das Trimethylcetylammoniumkation ausgetauscht und kann dann mit Thiosulfat zu einer intensiv rot gefärbten Verbindung reduziert werden. Die Reaktion, die sich zum Nachweis von Detergentien in *Wein, Bier, Mineralwasser* und *Milch* eignet, wird lediglich durch Rhodanide, quaternäre Ammoniumsalze und Eiweiß gestört. — *Ausführung.* 40 ml der neutralen Probelösung versetzt man mit 10 ml Pufferlösung (7,5 g Glykokoll, 5,8 g NaCl zu 1000 ml in verd. Salzsäure; p_H 2,5) und 1 ml 1%iger TPT-Lösung, extrahiert 2mal mit je 5 ml Dibromäthan und wäscht die organische Schicht 3mal mit 10 ml der auf 30% verdünnten Pufferlösung. Zu der mit Na_2SO_4 getrockneten organischen Phase gibt man 2 ml 0,5%ige Trimethylcetylammoniumbromidlösung und 3 Tr. einer 1%igen Natriumhydrogensulfitlösung in einer Phosphatpufferlösung mit dem p_H-Wert 7 und beobachtet die Farbänderung. Mit den Reagentien wird eine Vergleichsreaktion durchgeführt. — Eiweißhaltige Substanzen flockt man mit 4 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung aus, eluiert die Detergentien aus dem Niederschlag durch 2maliges Erwärmen mit je 5 ml Äthanol, dampft die Extrakte zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiter wie oben.

[1] C. R. Acad. Sci. **251**, 1515—1516 (1960). Lab. de Chim. Org. Fac. Pharmacie, Paris (Frankreich). G. DENK

Zur Bestimmung einiger saurer Azofarbstoffe haben M. MATRKA und Z. SÁGNER[1] das von B. M. BOGOSLAVSKIJ[2] entwickelte maßanalytische Neutralisierungsverfahren in der Weise modifiziert, daß anstatt der Rücktitration des im Überschuß zugefügten Fällungsagenses *(Benzidin)* mit Natronlauge, der die Sulfogruppen enthaltende Azofarbstoff jetzt direkt mit 0,025 m Benzidinmaßlösung in 0,125 n Salzsäure polarometrisch titriert wird. Das Verfahren wird in der für die polarometrischen Titrationen üblichen Anordnung ausgeführt; die Kathode ist eine nach SMOLER modifizierte Quecksilbertropfelektrode, die Anode die gesätt. Kalomelelektrode. Die an die Elektroden angelegte Spannung (meist — 0,4 bis — 0,8 V) muß für jeden Analysenfall aus den polarographischen Daten bzw. auf Grund einiger Versuchstitrationen bei verschiedener Spannung festgestellt werden. Die Änderungen des Diffusionsstromes werden mit einem Mikroamperemeter (50 μA) gemessen. — *Arbeitsweise.* Bei den zu analysierenden Farbstoffen, die zwei Sulfogruppen im Molekül enthalten, wird eine Einwaage von 0,00125 gmol (bei einer Sulfogruppe die Hälfte) in Wasser zu einem Volumen von 500 ml gelöst. 50 ml dieser Lösung werden mit 5 ml 2,5 n Salzsäure versetzt und nach Entlüftung mit Stickstoff mit 0,025 m Benzidinlösung (siehe unten) titriert. Nach jeder Reagenszugabe wird 1 min mit Stickstoff entlüftet, dann wird der Diffusionsstrom gemessen. Der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt. — Die mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Resultate sind auf + 0,8% reproduzierbar und stimmen mit den bei dem $TiCl_3$-Verfahren[3] erhaltenen Werten gut überein. Die Genauigkeit wächst mit der abnehmenden Löslichkeit des gebildeten Benzidinsalzes. — Die Bestimmungsmethode ist aber nicht allgemein anwendbar; vielmehr muß für

jeden Analysenfall versuchsweise geprüft werden, ob der saure Farbstoff unter den herrschenden Bedingungen mit der Benzidinlösung quantitativ und zuverlässig rasch gefällt wird. Das polarometrische Verfahren kann auch zur Bestimmung solcher Substanzen mit Erfolg verwendet werden, die neben der Sulfogruppe im Molekül noch eine polarographisch aktive Gruppe tragen (z. B. für *Anthrachinonsulfonsäuren*[4]). — *Benzidinlösung.* 4,606 g frisch dest. Benzidin werden in 50 ml 2,5 n Salzsäure gelöst und mit Wasser zu 1 Liter ergänzt; die Maßlösung ist bei Aufbewahrung in Flaschen aus braunem Glas längere Zeit beständig.

[1] Chem. Průmysl **10**, 638—639 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). — [2] Ž. prikl. chim. **28**, 659 (1955). — [3] KNECHT, E., u. E. HIBBERT: Chem. Ber. **40**, 3819 (1907); vgl. diese Z. **47**, 425 (1908). — [4] MATRKA, M., u. Z. SÁGNER: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3249 (1959); vgl. diese Z. **176**, 152 (1960). M. HŘIVNÁČ

Über die Anwendung halochromer Additionsverbindungen von Azofarbstoffen und Schwefelsäure als Reagentien zur quantitativen *Bestimmung von Mikrogrammengen einiger Oxydantien* berichtet A. I. ČERKESOV[1]. Die stark gefärbten Verbindungen werden unter gleichzeitiger Entfärbung von diesen Oxydantien [z. B. $KMnO_4$, Br_2, $K_2Cr_2O_7$, HVO_3, $Ce(SO_4)_2$] oxydiert und gestatten somit, die letzteren photometrisch oder volumetrisch zu bestimmen. Als Farbstoffe werden Azobenzol, Dimethylaminoazobenzol, Methylorange, Methylrot, entsprechende Naphtholfarbstoffe usw. verwendet, als Lösungsmittel dient 60%ige Schwefelsäure. Die bei der photometrischen Arbeitsweise zu beobachtende Extinktionsabnahme ist proportional der Menge des zugesetzten Oxydationsmittels. Die volumetrische Bestimmung der Oxydantien läßt sich durchführen, wenn die Umsetzung mit den Halochromen schnell genug verläuft; die zu untersuchende Lösung wird vorgelegt und mit einer eingestellten Halochromlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Färbung titriert.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 651—655 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pädagogisches Inst. Saratov (UdSSR). H. WUNDERLICH

Eine veränderte colorimetrische Bestimmungsmethode für Dichlorophen (5,5′-Dichlor-2,2′-dihydroxydiphenylmethan) in Textilien beschreibt F. C. ASHTON[1]. Er ersetzt das von S. GOTTLIEB und P. B. MARSH[2] benutzte Kaliumhexacyanoferrat(III) durch Kaliumperjodat. — *Ausführung.* 1—2 g der zerschnittenen Textilproben werden 4mal je 5 min mit 25 ml einer kochenden Pufferlösung von p_H 9,7 extrahiert (13,75 g Natriumtetraborat + 1,125 g Natriumhydroxid in 1 Liter Wasser gelöst). Die vereinten Extrakte werden gekühlt, mit Puffer auf 200 ml ergänzt und durch ein trocknes Papierfilter gegossen. 2 ml Filtrat werden in einen 50 ml-Kolben übergeführt, mit 30 ml Puffer und 1,5 ml einer 1%igen wäßrigen 4-Aminoantipyrinlösung versetzt und geschüttelt. Dann werden 10 ml einer 0,25%igen wäßrigen Kaliumperjodatlösung zugegeben und mit Puffer bis zur Marke aufgefüllt. Die Blindlösung wird in gleicher Weise hergestellt. Nach 5 bis 30 min wird die Extinktion der Testlösung gegen Blindlösung bei 510 nm in 1 cm- oder 2 cm-Küvetten in einem Spektralphotometer (Unicam SP 600) gemessen. Die Temperatur sollte zwischen 15° und 20° C liegen und der p_H-Wert 10,0 nicht überschreiten. Die Standardlösung enthält 0,2 g Dichlorophen in 100 ml Aceton. Hiervon werden aliquote Teile mit Puffer verdünnt für den Bereich von 40 bis 200 μg/50 ml Lösung.

[1] Analyst **85**, 685—686 (1960). Ministry of Aviation, Chem. Inspect. Hq. Building, Royal Arsenal, Woolwich, London (England). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 16 (1946). A. NIEMANN